

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52

(10) 国際公開番号
WO 03/106740 A1

- 〔統葉有〕

BEST AVAILABLE COPY

WO 03/106740 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約:

導電面を有するフィルムを液膜を介して陰極ロールに電氣的に接触させて金属のめっき被膜を導電面に形成するめっき被膜付きフィルムの製造方法において、めっき被膜を形成する金属の還元電位を E_0 、めっきのために陰極ロールに流す電流値を I 、陰極ロールに液膜を介して電氣的に接触しているフィルムの導電面の面積を C_s 、陰極ロールとフィルムの導電面との隙間の厚さを d 、および、隙間に存在する液膜を形成している液の導電率を σ とすると、 $E_0 > [(I / C_s) \times d] / \sigma$ なる関係が満足されていることを特徴とするめっき被膜付きフィルムの製造方法。表面の粗さ R_{max} が、 $1 \mu m$ 以下であるめっき用陰極ロール。表面のビッカース硬度が、 200 以上であるめっき用陰極ロール。

明 細 書

めっき被膜付きフィルムの製造方法、めっき用陰極ロール、ならびに、
回路基板の製造方法

5

技術分野

本発明は、めっき被膜付きフィルムの製造方法、めっき用陰極ロール、
ならびに、回路基板の製造方法に関する。

本発明は、導電面を有するフィルムを搬送するフィルム搬送手段と、
10 陰極ロールと、該陰極ロールの前または／および後に配置され、めっき
液および陽極が収容されためっき浴とを用い、前記フィルムを前記フ
ィルム搬送手段により搬送しながら、前記フィルムの導電面を液膜を介し
て前記陰極ロールに電氣的に接触させるとともに前記めっき浴中を通過
させ、前記フィルムの導電面にめっき被膜を形成してなるめっき被膜付
15 きフィルムの製造方法の改良に関する。また、本発明は、前記陰極ロー
ルの改良に関する。また、更に、本発明は、前記めっき被膜付きフ
ィルムの製造方法により製造されためっき被膜付きフィルムに回路パター
ンを形成することにより回路基板を製造する回路基板の製造方法に関する。

本発明は、めっき被膜付き樹脂フィルムの製造に好ましく用いられる。

20 本発明は、表面特性の良好なめっき被膜付きフィルムの製造を可能と
する。本発明により製造されるめっき被膜付きフィルムは、形成される
めっき被膜に凸状あるいは凹状の傷が実質的にないため、80 μ mピ
ッチ以下の超微細回路パターンを形成することにより回路基板を製造する
回路基板の製造に好ましく用いられる。

25 本発明は、金属蒸着により形成された金属蒸着被膜を有するフィルムの
該金属蒸着被膜の上に電気めっき被膜が形成されてなる、すなわち、

金属蒸着被膜とその上に形成された電気めっき被膜とからなる被膜積層を有するめっき被膜付きフィルムの製造に好ましく用いられる。

本発明は、無電解めっきにより形成された無電解めっき被膜を有するフィルムの該無電解めっき被膜の上に電気めっき被膜が形成されてなる、
5 すなわち、無電解めっき被膜とその上に形成された電気めっき被膜とからなる被膜積層を有するめっき被膜付きフィルムの製造に好ましく用いられる。製造されたこれらのめっき被膜付きフィルムは、電子機器の部品として用いられ、部品の小型化、軽量化に寄与する。また、低コスト化を担う接着剤を使用しない2層フレキシブルプリント配線基板として
10 好ましく用いられる。この2層フレキシブルプリント配線基板は、半導体パッケージングにおけるTAB、COF、PGAなどで利用される。

背景技術

フィルムを搬送させながら連続的にフィルム面にめっき被膜を形成する方法は、JP-A-07-22473やJP-A-2001-192793に記載されている。この方法は、非金属フィルムの表面に設けられている導電面を、あるいは、金属フィルムを、陰極ロールに接触させるとともに、その前または後に配置され、かつ、めっき液および陽極が収容されためっき浴中を通過させるようにフィルムを搬送し、めっき浴
20 において、めっき被膜を前記導電面に形成するものである。この方法において、陰極ロールとめっき浴とからなるめっきユニットを複数設け、これらの複数のめっきユニットにフィルムを搬送させながら順次通過させることにより、フィルムの導電面上に、所望の厚さのめっき被膜を形成することが出来る。

25 フレキシブル回路用基板が、電子機器、電子部品、半導体パッケージなどで利用されている。この基板には、ポリイミドフィルムあるいはポ

リエステルフィルムと銅箔とからなる配線基板が用いられる。この配線基板として、フィルムに接着剤を介して銅箔が貼着された、通称「3層型」と呼ばれる基板と、フィルムに、接着剤を用いることなく、金属被膜がめっきなどで形成された、通称「2層型」と呼ばれる基板とがある。

- 5 昨今の回路の配線ピッチの微細化が進む中、これらの基板の内、後者の2層型の基板の方が、より注目されている。

- 3層型プリント回路用基板は、接着剤にエポキシ系樹脂あるいはアクリル系樹脂が用いられている。この基板は、接着剤に含まれる不純物イオンにより、電気特性が劣化するという欠点を有している。この基板は、
10 接着剤の耐熱温度が100℃乃至150℃であるため、ベースフィルムにポリイミドフィルムを用いている場合、このフィルムの300℃以上の高耐熱性が十分に生かされないという欠点を有している。このため、高温実装を必要とするICチップへのワイヤーボンディングにおいては、使用する加熱温度を低下させざるを得ないという状況が発生する。

- 15 3層型プリント回路用基板では、銅箔の一般的な膜厚が18μmあるいは35μmである。そのため、80μmピッチ（銅配線幅：40μm、配線間隔：40μm）以下のピッチでパターンニングを行う場合、銅が厚すぎてエッチング率が著しく低下する上、銅箔の表面側の回路幅と接着剤面側の回路幅とが著しく異なり、あるいは、エッチングで回路幅全体が著しく細り、所望とする回路パターンが得られないという現象が発生する。
20

- 上記の3層型における問題点を解決するために、接着剤を使用しない2層型プリント回路用基板が提案されている。2層型基板は、各種蒸着法、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、あるいは、各種イオン
25 レーティング法（PVD法、金属を含む薬品を気化させ蒸着させるCVD法など）により、フィルム上に各種金属を蒸着し導電面を形成した後

に、または、無電解めっき法により、フィルム上に各種金属をめっきし導電面を形成した後に、該導電面を電解銅めっきすることにより製造される。

2層型基板は、電解銅めっきで、銅膜厚を自由に変化させることが出来る。例えば、8 μm の銅膜厚が得られれば、60 μm ピッチの回路パターンが簡単に作成出来るようになり、かつ、各種ベースフィルムの耐熱温度特性を十分に利用することが出来るようになる。この様な状況から、めっき被膜付きフィルムの需要が高まりつつある。

しかし、連続的に搬送されるフィルムにめっきを施す場合、フィルムの剛性から、搬送過程におけるフィルムに作用する張力の大きさは、それ程大きな値にすることが出来ない。

また、搬送されているフィルムと陰極ロールとの間に、ある程度の滑りがないと、フィルムの搬送状態が陰極ロールにより阻害され、フィルム幅方向の複数の個所における搬送張力のアンバランスが発生する。このアンバランスにより、搬送されているフィルムにシワや折れが発生し、フィルムの搬送状態が不安定となる。

この問題の解消は、従来の装置においては、走行フィルムが、めっき浴からめっき液を随伴し陰極ロールに至ることにより、陰極ロール上に形成される液膜により、図られていた。この液膜により、フィルムと陰極ロールとの間にある程度の滑りがもたらされる。この滑りにより、フィルム幅方向の複数箇所におけるフィルムの搬送状態の不安定さが抑制されていた。

また、JP-A-2001-192793に示されている様に、搬送フィルムが銅箔の様な金属箔であれば、フィルムの搬送張力を大きくでき、かつ、表面抵抗値も小さく、陰極ロールとの完全導通が得られ、問題は生じなかった。

しかし、J P - A - 0 7 - 2 2 4 7 3 に示されている様に、厚さ 5 0 μm のポリイミドフィルムを搬送しようとする、フィルムのヤング率や強度などの関係から、フィルムが破断する恐れがある。また、形成されるめっき被膜に、内部応力が発生する恐れがある。従って、フィルムに大きな張力を付与することが出来ず、比較的低いフィルム張力下でフィルム
5 5 の搬送状態をバランスさせながら、めっき被膜を形成する方法が採用されている。つまり、陰極ロールとフィルムの導電面との間に、ある程度のめっき液を含む液膜を介在させることで、陰極ロールとフィルムとの間に適度な滑りを生じさせ、フィルムの搬送の安定化を図っていた。
10 た。

しかしながら、この方法においても、めっき被膜を形成するために陰極ロールから電流を流すと、しばしば、陰極ロールに、めっき被膜を形成する金属が析出し、付着することがある。

陰極ロールに付着した金属がフィルムに持って行かれて、めっき浴中
15 で、これを核にして、電界集中により、導電面あるいはめっき被膜面に異常突起（凸型欠陥）を形成する現象が見られる。また、陰極ロールに付着した金属により、フィルムが凹み、あるいは、導電面あるいはめっき被膜面に傷をつける現象が見られる。その後更に形成されるめっき被膜の膜厚は、この凹みや傷部分を平坦化するには十分でない。その結果、製造されるめっき被膜付きフィルムの表面は、凹型欠陥を有することになる。更に、陰極ロールに付着した金属の形状がフィルムの導電面に転写され、表面品位を悪化させる問題もある。

めっき被膜付きフィルムの表面に形成された凸状や凹状の欠陥は、回路配線を作る際のエッチング工程や、回路実装工程の I C チップなどの
25 ボンディング工程において、断線などの不具合を発生させるおそれがあり、回路の品質保証が出来なくなるという問題を招く。

この問題を引き起こす陰極ロールへのめっき被膜を形成する金属の析出を抑制する方法は未だ見つかっていない。現状では、しばらく装置を運転した後、生産を止めて、陰極ロールに析出し付着している金属を削り取り、その後に、装置の運転を再開することが行なわれている。この
5 陰極ロールからの金属除去は、めっき被膜付きフィルムの生産性を著しく低下させる原因となっている。

一方、従来の陰極ロールは、F e系材料で形成されている。また、めっき液は、硫酸を主体とした液であり、その中に塩酸が配合されていることが多かった。従って、陰極ロールは、腐食対策のための材料選択が
10 難しいという問題を有していた。この状況の中、めっき液に耐性のある材料として、S U S 3 1 6 が好適に用いられてきた。しかし、このS U S 3 1 6 であっても、しばらく使用していると、粒界腐蝕を起こす問題を有していた。

陰極ロールは、フィルムを搬送するロールとしての役割もある。陰極
15 ロールには、走行フィルムによる擦れが発生し、徐々にキズがつくという問題があった。従って、しばらく生産に使用していると、陰極ロールが傷つき、この傷により、フィルムとの摩擦力が増し、フィルムをグリップする状態が発生する。この状態は、フィルムに張りや撓みを発生させ、フィルムの搬送に蛇行をもたらし、フィルムにシワの発生をもたらし
20 す。ひどい場合には、走行フィルムに折れシワを形成する。

また、場合によっては、陰極ロールに、めっき被膜を形成する金属、例えば、銅が析出し、付着することがある。この付着物を除去しようとして、研磨材入りのスポンジで付着物、例えば、銅を掻き取る作業を行なうと、この作業に伴い、陰極ロールを形成している材料であるS U S
25 3 1 6 をも傷をつけてしまうことがしばしばあった。

この傷の形状は、製造されためっき被膜付きフィルムのめっき被膜、

例えば、銅被膜に転写される。この転写された傷を有するめっき被膜付きフィルムは、いわゆるヘアーラインという表面品位欠陥を有する。このヘアーラインは、凹み状の傷であり、回路配線をつくる際のエッチング工程や、回路実装工程におけるＩＣチップなどのボンディング工程における断線の発生をもたらす。その結果、製造される回路の品質保証が
5 できなくなる恐れがあった。

また、めっき用陰極ロールの傷による消耗が激しく、連続生産している場合には、２週間から約１ヶ月で、めっき用陰極ロールを、再研磨するために、交換する必要があった。これは、装置の維持費用の大きな増加をもたらし、メンテナンス作業の増大をもたらし、生産性の低下と生産コストの上昇の要因となっていた。
10

この問題を解決するために、ＪＰ－３１３５１７６には、フレキシブル回路基板の製品になるめっき被膜面、例えば、銅面に、陰極ロールを接触させない方式が提案されている。この方式は、いわゆる非接触搬送方式であり、現在、めっき被膜付きフィルムの製造に使用されている。
15 この方式の概略は、第１７図に示される。第１７図において、搬送ロール５２、５３は、それらの両側部分に、大径のディスク５２ａ、５２ｂ、５３ａ、５３ｂを有する。フィルム５０の両側部分５１ａ、５１ｂがこれらのディスクによりガイドされることにより、フィルム５０が搬送される。第１７図において、記号Ｗはフィルム５０の全幅、記号Ｗａは、非接触分の幅を示す。フィルム５０の搬送時には、搬送ロール５３の内側から外側に向かって液体を流して、フィルム５０を外側に付勢する力を作用させている。液体は、液体源５５から流量調整ユニット５６を介して供給され、ノズル管５７の各ノズル孔５８から噴出される。
20

しかしながら、この方式でフィルム５０を搬送すると、ロール内側から付勢力を働かせている液体が不安定になり、搬送ロール大径部分（デ
25

Isk部分) からフィルム 50 が外れ、連続生産を行うことが出来なかった。また、この搬送ロール 53 が陰極ロールである場合には、両側からの給電では給電面積が小さく、給電が不安定になりやすい。その結果、形成されるめっき被膜の厚さにムラが発生した。めっき用陰極ロールの
5 消耗が激しく、連続生産している場合には、2 週間から約 1 ヶ月で、めっき用陰極ロールを、再研磨するために、交換する必要があった。これは、装置の維持費用の大きな増加をもたらし、メンテナンス作業の増大をもたらし、生産性の低下と生産コストの上昇の要因となっていた。

電気・電子機器の IC 化および高密度・高集積化が急速に進んでいる。
10 それに伴い、フレキシブルプリント回路基板のパターンのピッチは、150 乃至 200 μm ピッチから 80 乃至 150 μm ピッチへとファインピッチ化が進み、現在、30 乃至 80 μm ピッチを有するパターンの作成の要求が出てきている。将来において、80 μm ピッチ未満のピッチを有するパターンの作成の要求が出てくることが予想される。

15 本発明は、上述の従来技術の問題点を解決し、上述の要求に答えることが可能なめっき被膜付きフィルムの製造方法を提供することを目的とする。

本発明は、上述の従来技術の問題点を解決し、上述の要求に答えることが可能なめっき被膜付きフィルムの製造方法において使用されるめ
20 き用陰極ロールを提供することを目的とする。

発明の開示

本発明のめっき被膜付きフィルムの製造方法は、導電面を有するフィルムを搬送するフィルム搬送手段と、陰極ロールと、該陰極ロールの前
25 または／および後に配置され、めっき液および陽極が收容されためっき浴とを用い、前記フィルムを前記フィルム搬送手段により搬送しながら、

前記フィルムの導電面を液膜を介して前記陰極ロールに電氣的に接触させるとともに前記めっき浴中を通過させ、前記フィルムの導電面にめっき被膜を形成してなるめっき被膜付きフィルムの製造方法において、前記めっき被膜を形成する金属の還元電位を E_0 、めっきのために前記陰極ロールに流す電流値を I 、前記陰極ロールに前記液膜を介して電氣的に接触している前記フィルムの導電面の面積を C_s 、前記陰極ロールと前記フィルムの導電面との隙間の厚さを d 、および、該隙間に存在する前記液膜を形成している液の導電率を σ とするとき、

$$E_0 > [(I / C_s) \times d] / \sigma.$$

10 なる関係が満足されていることを特徴とする。

前記隙間に存在する前記液膜を形成している液の導電率が、硫酸を主体とする電解液の濃度により制御されることが好ましい。

前記隙間に存在する前記液膜を形成している液の導電率が、 $1 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上 $100 \text{ mS} / \text{cm}$ 以下であることが好ましい。

15 前記隙間の厚さ d の値が、 $20 \mu\text{m}$ 以上 $500 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

前記隙間の厚さ d の値が、前記フィルムの搬送張力により制御されることが好ましい。

前記フィルムの搬送張力が、 $10 \text{ N} / \text{m}$ 以上 $320 \text{ N} / \text{m}$ 以下であることが好ましい。

前記めっき被膜が、銅であることが好ましい。

前記フィルムが、ポリイミド樹脂、あるいは、ポリエステル樹脂からなることが好ましい。

前記陰極ロールの表面に析出する前記めっき皮膜を形成する物質が、
25 前記陰極ロールの表面に接して設けられたブレードおよび／または弾性体により除去されることが好ましい。

前記陰極ロール、前記ブレード、および、前記弾性体の少なくとも一つに、連続的または間欠的に液体が供給されることが好ましい。

本発明のめっき用陰極ロールは、導電面を有するフィルムを搬送するフィルム搬送手段と、陰極ロールと、該陰極ロールの前または／および
5 後に配置され、めっき液および陽極が収容されためっき浴とを用い、前記フィルムを前記フィルム搬送手段により搬送しながら、前記フィルムの導電面を液膜を介して前記陰極ロールに電氣的に接触させるとともに前記めっき浴中を通過させ、前記フィルムの導電面にめっき被膜を形成してなるめっき被膜付きフィルムの製造に用いられるめっき用陰極ロー
10 ルにおいて、その表面の粗さ R_{max} が、 $1\ \mu m$ 以下であることを特徴とする。

本発明のめっき用陰極ロールは、導電面を有するフィルムを搬送するフィルム搬送手段と、陰極ロールと、該陰極ロールの前または／および
15 後に配置され、めっき液および陽極が収容されためっき浴とを用い、前記フィルムを前記フィルム搬送手段により搬送しながら、前記フィルムの導電面を液膜を介して前記陰極ロールに電氣的に接触させるとともに前記めっき浴中を通過させ、前記フィルムの導電面にめっき被膜を形成してなるめっき被膜付きフィルムの製造に用いられるめっき用陰極ロー
20 ルにおいて、その表面のピッカース硬度が、200 以上であることを特徴とする。

本発明のめっき用陰極ロールにおいて、タングステンを主体とする表面層が設けられていることが好ましい。

本発明のめっき用陰極ロールにおいて、タングステンを50%以上含有し、かつ、クロム、ニッケル、および、炭素からなる群から選ばれた
25 少なくとも一種の元素を含有する表面層が設けられていることが好ましい。

本発明のめっき用陰極ロールにおいて、タングステンを60乃至80重量%、クロムを15乃至25重量%、ニッケルを1乃至10重量%、および、炭素を1乃至10重量%を含有する表面層が設けられていることが好ましい。

- 5 本発明のめっき用陰極ロールにおいて、溶射法により表面処理されていることが好ましい。

前記溶射法が、爆発溶射法であることが好ましい。

前記溶射法により表面処理され形成された溶射膜の気孔率が、2%以下であることが好ましい。

- 10 本発明のめっき用陰極ロールを本発明のめっき被膜付きフィルムの製造方法を実施する際の陰極ロールとして用いることにより、当該陰極ロールに対し複数列のフィルムを同時に並列して走行させることが可能となる。

- 15 本発明の回路基板の製造方法は、本発明のめっき被膜付きフィルムの製造方法により製造されためっき被膜付きフィルムに回路パターンを形成することを特徴とする。

図面の簡単な説明

- 20 第1図は、本発明の実施に用いられるめっき被膜付きフィルムの製造装置の一態様の縦断面概略図である。

第2図は、第1図の装置における陰極ロールおよびめっき浴の一部の縦断面概略図である。

第3図は、本発明の実施に用いられる陰極ロールユニットの一態様の縦断面概略図である。

- 25 第4図は、本発明の実施に用いられる陰極ロールユニットの他の態様の縦断面概略図である。

第5図は、実施例1における各整流器の投入電流値に対する隙間と導電率の関係を示すグラフである。

第6図は、陰極ロールにおける液膜厚さを測定する測定装置の斜視概略図である。

5 第7図は、実施例3および4におけるフィルムの搬送位置を示す平面図である。

第8図は、実施例3および4におけるフィルムの張力を測定する測定装置の斜視概略図である。

第9図は、実施例3におけるフィルムの搬送位置を示すグラフである。

10 第10図は、実施例4におけるフィルムの搬送位置を示すグラフである。

第11図は、比較例3におけるフィルムの搬送位置を示すグラフである。

15 第12図は、比較例4におけるフィルムの搬送位置を示すグラフである。

第13図は、実施例3におけるフィルムの張力の測定結果を示すグラフである。

第14図は、実施例4におけるフィルムの張力の測定結果を示すグラフである。

20 第15図は、比較例3におけるフィルムの張力の測定結果を示すグラフである。

第16図は、比較例4におけるフィルムの張力の測定結果を示すグラフである。

25 第17図は、JP-3135176に開示されている従来のフィルムの非接触搬送装置の斜視図である。

発明を実施するための最良の形態

本発明のめっき被膜付きフィルムの製造方法の一態様が、図面の参照のもとに、説明される。

第1図には、導電面を有するフィルム4aが、フィルム搬送手段により、フィルム巻き出し手段306から連続して引き出され、搬送され、めっき浴6においてめっきされ、めっき被膜付きフィルム4bとしてフィルム巻き取り手段324により巻き取られてなる連続式の電気めっき装置の全体の概略が示される。

この装置におけるめっき被膜付きフィルム4bの製造工程は、導電面を有するロール状フィルムからフィルム4aを巻き出すフィルム供給工程301、フィルム4aの導電面に、酸処理、脱脂処理、水洗などが施される前処理工程302、導電面にめっき被膜を形成する電気めっき工程303、めっき液を除去したり、洗い流したり、防錆処理、更にこれを洗い流す処理、更に、乾燥などを行う後処理工程304、および、製造されためっき被膜付きフィルム4bをロール状フィルムに巻取る巻取工程305からなっている。フィルム4aの導電面が清浄な場合は、前処理工程302は省略される。製造されためっき被膜付きフィルム4bの後処理を要しない場合は、後処理工程304は省略される。

第1図において、フィルム巻き出し手段306から巻き出された導電面を有するフィルム4aは、アキュムレータ307を通過する間に、更には、バランスロール部308を通過する間に、その搬送張力が調整される。その後、走行フィルム4aは、速度制御ロール部309を通過する間に、走行速度が実質的に一定に制御される。次いで、走行フィルム4aは、酸、脱脂処理部310、水洗部312を通過し、めっき液7が収容されているめっき浴6へ導入される。このめっき浴6の一部が拡大されて、第2図に示される。

第2図において、フィルム4aは、その導電面が陰極ロール1-1に電氣的に接触した状態で走行した後、めっき浴6に導入される。めっき浴6において、フィルム4aは、液中ロール101-1を通過した後、めっき浴6から導出され、次の陰極ロール1-2に至る。

5 めっき浴6には、銅ボールが積層され充填されたケース102-1と102-2が収容されている。これらケース102-1、102-2は、陽極2を形成する。陰極ロール1-1、1-2は、陰極を形成する。これら両極間に、整流器（直流電源）3-1により給電される。めっき浴6において、各陽極2に対して、遮蔽板106-1、106-2が設け
10 られている。この構成により、第2図において一点鎖線で囲まれて示される一つのめっきユニット6aが形成される。

同様の次に続くめっきユニットが、陰極を形成する陰極ロール1-2、1-3、液中ロール101-2、陽極2を形成する銅ボールが積層され充填されたケース102-3と102-4、遮蔽板106-2、106-3、および、整流器（直流電源）3-2により形成されている。第1
15 図に示される電気めっき装置において、このようなめっきユニット6aの多数個が、フィルム4aの搬送方向の上流側から下流側に向かい、連続して配列されている。フィルム4aは、各ユニット6aを順次通過し、その導電面に形成されるめっき被膜の厚みを増加させて行く。

20 各ユニット6aにおける電流条件は、フィルム4aに対して、0.2乃至10A/dm²の範囲の電流密度となるように、選択されるのが好ましい。この電流密度の定義は、後に説明される。各ユニット6aを順次通過し、最後のユニット6aから導出されたフィルム4aの導電面には、1乃至30μmの厚みのめっき被膜が形成される。

25 めっき浴6の底面には、空気導入口（エアー攪拌用ノズル）330-1、330-2、330-3、330-4が設けられている。これらの

空気導入口からは、フレッシュエアー 331-1、331-2、331-3、331-4 がめっき液 7 中に放出され、これにより、めっき浴 6 内のめっき液 7 が攪拌されるようにするのが好ましい。これにより、形成されるめっき被膜の均一性の向上が図られる。この場合、めっき被膜が形成される部位にフレッシュエアーが供給されることが、めっき被膜の均一性の向上に効果的である。これにより、形成されためっき被膜の極表面付近のめっき被膜を形成する金属のイオンの濃度が高められるからである。

図示されていないが、めっき浴 6 中のめっき液 7 は、めっき浴 6 から導出され、フィルターを通して汚れが取り除かれた後、再度、めっき浴 6 に導入されるようにして、常に循環していることが好ましい。

めっき被膜の形成が終わりめっき浴 6 から導出されためっき被膜付きフィルム 4b は、フィルムの張力を検出するロール 325 を通過する。その後、めっき被膜付きフィルム 4b は、付着しているめっき液を除去するために水洗液 315 で処理する水洗工程 314、形成されためっき被膜を保護するために防錆処理液 317 で処理する防錆処理工程 316、過剰な防錆処理液を水洗液 319 で除去する水洗工程 318、水分を除去する乾燥炉をもつ乾燥工程 320 を順次通過する。

乾燥工程 320 から導出されためっき被膜付きフィルム 4b は、速度調整部 321、バランスロール部 322 を経て、その張力が調整される。張力調整されためっき被膜付きフィルム 4b は、アキュムレータ 323 を通過し、フィルム巻取手段 324 によりロール状フィルムとして巻き取られる。

第 3 図に、本発明のめっき被膜付きフィルムの製造方法を実施しめっき被膜付きフィルムを生産する工程において用いられる陰極ロールユニットの一例の拡大縦断面図が示される。この陰極ロールユニットは、陰

極ロール 1、電解液収容皿 10、および、電解液を調整する調整タンク 11、電解液を電解液収容皿 10 に供給する配管 13、16 からなる電解液供給装置を含む。

第 3 図において、導電面 5 を有するフィルム 4 a は、導電面 5 が陰極
5 ロール 1 側に位置した状態で、陰極ロール 1 に電氣的に接触しながら、第 3 図において右方向に走行し、めっき浴 6 へと搬送される。陰極ロール 1 は、モータ（図示せず）に接続されており、第 3 図において右方向に回転する。

フィルム 4 a の導電面 5 と陰極ロール 1 の周面の一部との間には、液
10 膜 8 が介在している。記号 d は、液膜 8 の厚みを示す。

陰極ロール 1 の下方には、電解液収容皿 10 が設けられている。電解液収容皿 10 には、濃度がコントロールされた電解液 9 が供給される。電解液 9 中に、陰極ロール 1 の一部が浸漬されている。陰極ロール 1 は、常に電解液 9 に浴されながら回転する。この回転に伴い、液膜 8 の形成
15 部位に電解液 9 が供給される。これにより、フィルム 4 a の導電面 5 と陰極ロール 1 の表面との間に、液膜 8 が形成される。

電解液 9 は、濃度管理された電解液 12 が収容された調整タンク 11 から、配管 13、16 を通り、電解液収容皿 10 に供給される。配管 13、16 には、送液ポンプ 14、バルブ部（電磁バルブ）15 が設けら
20 れている。電解液 12 の電解液収容皿 10 への供給量の制御は、バルブ 15 の作動、または、ポンプ 14 の動作により、厳密に行われる。電解液収容皿 10 内の電解液 9 は、フィルム 4 a の走行方向の上流側に位置するめっきユニット 6 a（第 2 図）からめっき液が持ち込まれるため、電解液 9 の濃度が変化する。この濃度変化を防止するため、排出口 17
25 より電解液が排出され、配管 16 から濃度調整された電解液 12 が供給される。

整流器 3 により、陰極ロール 1 から銅ボールが積層、充填されたケースからなる陽極 2 へ電流 I A が供給される。この際の電流密度は、0.2 乃至 10 A/dm^2 の範囲で選択されるのが好ましい。電流密度は、第 2 図の一点鎖線で示した一つのユニット 6 a において、フィルム 4 a のめっき浴 6 中のめっき液 7 に浸されている部分の面積で、整流器 3 から投入される電流を除いた値である。

第 4 図に、本発明のめっき被膜付きフィルムの製造方法を実施しめっき被膜付きフィルムを生産する工程において用いられる陰極ロールユニットの他の例の拡大縦断面図が示される。この陰極ロールユニットは、陰極ロール 1、液体の受皿 3 1、ドクターブレード 2 1、弾性体 2 2、液体供給部 2 4、2 7、2 9 を含む。

第 4 図の陰極ロールユニットにおける陰極ロール 1 の機能は、第 3 図の陰極ロールユニットにおける陰極ロール 1 の機能と同様である。しかし、両者の陰極ロール 1 は、それぞれの下方部分の装置構成において異なる。

第 4 図の陰極ロールユニットにおいて、陰極ロール 1 に対し、陰極ロール 1 に付着した付着物を取り除くドクターブレード 2 1 が設けられている。ドクターブレード 2 1 は、その先端部が陰極ロール 1 の表面に接触するようにして、支持体 2 6 により支持されている。ドクターブレード 2 1 に対し、液体 2 5 を供給する液体供給部 2 4 が設けられている。

更に、陰極ロール 1 に付着した付着物を取り除く弾性体 2 2 が設けられている。弾性体 2 2 は、その上面が陰極ロール 1 の表面に接触するようにして、支持体 2 3 により支持されている。弾性体 2 2 に対し、液体 2 8 を供給する液体供給部 2 7 が設けられている。

更に、また、陰極ロール 1 に、液体 3 0 を供給する液体供給部 2 9 が設けられている。

図示はされていないが、液体 25、28、30 の供給は、個別に、ポンプ、バルブにより、厳密に制御されている。

液体 25、28、30 がめっき浴 6 に入らないように、受け皿 31 が設けられ、受皿 31 には、受けた液体 32 を排出する排出口 33 が設け
5 られている。

第 3 図において、陰極ロール 1 とフィルム 4 a の導電面 5 との間に形成される液膜 8 が存在する隙間の厚さを d 、隙間に存在する液膜 8 を形成している液の導電率を σ 、めっきのために陰極ロール 1 に流す電流値を I 、陰極ロール 1 に液膜 8 を介して電氣的に接触しているフィルム 4
10 a の導電面 5 の面積を C_s 、めっき被膜を形成する金属の還元電位を E_0 とするとき、

$$E_0 > [(I / C_s) \times d] / \sigma \quad (i)$$

なる関係が満足されることが、陰極ロール 1 へのめっき被膜を形成する金属の析出、付着を防止するのに必要である。

15 実際には、電流条件と金属の還元電位 E_0 により、電流値 I に対して、
(i) 式を用いて、隙間の厚さ d を横軸にとり、導電率 σ を縦軸にとり、両者の関係をグラフ化し、このグラフにおいて描かれる線の上側の範囲の導電率 σ を用いることにすると良い。

本発明者等は、フィルム 4 a の導電面 5 が、液膜 8 を介して、陰極
20 ール 1 に電氣的に接触して搬送されていても、導電面 5 と陰極ロール 1 との間の電位差がめっき被膜を形成する金属の還元電位 E_0 の値を越えると、めっき被膜を形成する金属が陰極ロール 1 に析出する現象が現れることを見出した。本発明者等は、如何にしたらこの析出現象を防止することが出来るかを種々検討した。その結果、上記式 (i) に示される
25 関係を見出した。

本発明のめっき被膜付きフィルムの製造方法は、陰極ロール 1 とフィ

フィルム 4 a の導電面 5 との間の隙間の厚さ d 、この隙間に存在する液膜 8 を形成している液の導電率 σ 、めっきのために陰極ロール 1 に流す電流値 I 、および、陰極ロール 1 に液膜 8 を介して電氣的に接触しているフィルム 4 a の導電面 5 の面積 C_s の少なくとも一つを制御することにより、
5 $[(I / C_s) \times d] / \sigma$ の値を、めっき被膜を形成する金属の還元電位 E_0 の値未満に維持することを特徴とする。

これにより、めっき被膜を形成する金属の陰極ロール 1 への析出現象は、防止される。しかも、導電面 5 と陰極ロール 1 との間には、液膜 8 が介在しているので、フィルム 4 a の搬送状態も良好に維持される。

10 液膜 8 を形成する液として、めっき液 7 に含まれる電解液が用いられる。液膜 8 を形成する液として用いられる電解液 9 は、金属塩を発生しにくい点で、硫酸を主体とする電解液が好ましい。めっき被膜を形成する金属が銅である場合は、電解液は、硫酸を主体とする電解液であることが特に好ましい。

15 液膜 8 を形成する電解液 9 の導電率の調整は、調整タンク 11 において、供給する電解液の導電率を監視し、イオン交換水などで高濃度の硫酸を薄めた液により調整すると良い。導電率が調整された電解液は、高精度な導電率計でその導電率が監視される。導電率が所望の値より低い場合は、高濃度の硫酸が、導電率が所望の値より高い場合は、イオン交換水が、調整タンク 11 に供給される。この導電率の調整は、フィード
20 バック制御されるのが好ましい。

第 3 図に示すように、陰極ロール 1 の下方に位置する電解液収容皿 10 に、調整タンク 11 から供給される導電率が調整された電解液 9 が溜められる。陰極ロール 1 の一部が、電解液収容皿 10 に溜められている
25 電解液 9 に接する、または、浸漬するように、陰極ロール 1 が電解液収容皿 10 に対し配置される。陰極ロール 1 の回転により、陰極ロール 1

の表面に付着した電解液 9 が、液膜 8 の形成部位へと運ばれ、その部位において、走行しているフィルム 4 a と陰極ロール 1 の導電面 5 との間に、液膜 8 が形成される。

第 4 図に示す陰極ロール 1 においては、液体供給部 2 4 から液体 2 5 がドクターブレード 2 1 に供給される。ドクターブレード 2 1 に供給された液体 2 5 は、陰極ロール 1 の表面に付着し、陰極ロール 1 の回転により、液膜 8 の形成部位へと運ばれ、そこにおいて、走行しているフィルム 4 a の導電面 5 と陰極ロール 1 との間に、液膜 8 を形成する。

また、第 4 図に示す陰極ロール 1 においては、液体供給部 2 7 から液体 2 8 が弾性体 2 2 に供給される。弾性体 2 2 に供給された液体 2 8 は、陰極ロール 1 の表面に付着し、陰極ロール 1 の回転により、液膜 8 の形成部位へと運ばれ、そこにおいて、走行しているフィルム 4 a の導電面 5 と陰極ロール 1 との間に、液膜 8 を形成する。

また、更に、第 4 図に示す陰極ロール 1 においては、液体供給部 2 9 から液体 3 0 が陰極ロール 1 に直接供給される。陰極ロール 1 に供給された液体は、陰極ロール 1 の表面に付着し、陰極ロール 1 の回転により、液膜 8 の形成部位へと運ばれ、そこにおいて、走行しているフィルム 4 a の導電面 5 と陰極ロール 1 との間に、液膜 8 を形成する。

第 4 図に示す陰極ロール 1 においては、液膜 8 の形成手法として、上の 3 つの手法の少なくとも一つが用いられる。それぞれの手法において隙間 d に存在する液膜 8 を形成している液の導電率は、基本的には、上記 (i) 式を満足していれば良い。

実際の生産管理においては、導電率が、 $1 \text{ m S} / \text{cm}$ 以上 $100 \text{ m S} / \text{cm}$ 以下の範囲において管理されるのが好ましい。

導電率が $1 \text{ m S} / \text{cm}$ 未満の場合、めっき被膜を形成する金属の陰極ロール 1 への析出を回避しようとする、投入電流の電流値を低く選定

せざるを得なくなる。この低い電流値を用いた生産工程は、めっき被膜付きフィルム 4 b の生産性の低下をもたらす。よって、導電率が $1 \text{ m S} / \text{cm}$ 未満であることは、生産性を高めるためには、好ましくない。

特に、めっき被膜を形成する金属が銅である場合で、後述する実施例 1 に示すサイズのめっき装置が用いられる場合には、隙間 d を $40 \mu \text{m}$ まで小さくしたとしても、 200 A の電流値が陰極ロール 1 への銅の析出限界となる。一つの整流器において、約 $3.2 \text{ m} \times 0.52 \text{ m}$ の面積でめっきされるとすると、このときのめっき被膜形成における電流密度は、高々 $1.2 \text{ A} / \text{dm}^2$ までしか上げられない。

導電率が $100 \text{ m S} / \text{cm}$ を超える場合、形成されためっき被膜からの金属の溶出が発生し易くなる。よって、導電率が $100 \text{ m S} / \text{cm}$ を超えることは、この金属の溶出現象が発生し易い点から好ましくない。

隙間 d の大きさは、フィルム 4 a の搬送張力により制御することが出来る。理論的には、一般に知られている次に示すホイルの式 (ii) がある。

$$d = \alpha \times r \times (\beta \mu v / T)^{2/3} \quad (\text{ii})$$

ここで、 α 、 β は定数、 r は陰極ロール 1 の径、 μ は液膜 8 の液体の粘度、 v はフィルム 4 a の搬送速度、 T はフィルム 4 a の搬送張力を示す。

この理論式に基づき隙間 d とフィルム 4 a の搬送張力 T との関係を見出しても良いが、隙間 d は、搬送張力 T の $2/3$ 乗におおよそ逆比例する関係があるので、この関係を用いて、隙間 d と搬送張力 T とを制御することが可能である。

この後者の手法に基づけば、例えば、ある隙間 d をその $1/2$ の隙間に調整したい場合、搬送張力を $2^{(3/2)} \approx 2.83$ 倍にすれば良いことが分かる。このように隙間 d を制御することで (i) 式を満足する生産条件の設定が可能となる。

生産工程において、フィルム 4 a の搬送張力 T は、 10 N/m 以上 320 N/m 以下の範囲にあることが好ましい。搬送張力 T が 10 N/m 未満の場合、フィルム 4 a の走行経路において、フィルム 4 a の走行状態が蛇行する場合がある。この現象の存在は、生産工程におけるフィルム 4 a の搬送状態の制御がうまく行かないことを意味する。搬送張力 T が 320 N/m を超える場合、フィルム 4 a の導電面 5 に形成されるめっき被膜の金属が内部歪みを有している場合、形成されるめっき被膜付きフィルム 4 b にカールが発生する現象が現れる。この現象の存在は、品質の良いめっき被膜付きフィルム 4 a の生産が出来ないことを意味する。

隙間 d の大きさは、 $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。隙間 d の大きさが $2\text{ }\mu\text{m}$ 未満の場合、陰極ロール 1 の表面の表面粗さの関係もあって、フィルム 4 a の導電面 5 と陰極ロール 1 とが直接接触する機会が増える。この直接接触の頻度が増大すると、良好な品質のめっき被膜付きフィルム 4 b が得られない。隙間 d の大きさが $500\text{ }\mu\text{m}$ を超える場合、フィルム 4 a の走行経路において、フィルム 4 a の走行状態が蛇行する場合がある。この現象の存在は、生産工程におけるフィルム 4 a の搬送状態の制御がうまく行かないことを意味する。

搬送張力 T は、張力検出ロール 325（第 1 図）により検出される。この検出される搬送張力 T の値に関する信号をもって、検出される搬送張力 T の値が実質的に一定になるように、速度調整部 321 のフィルム搬送速度が制御され、その結果、搬送張力 T の値が実質的に一定になるように制御される。この制御は、フィードバック制御とするのが良い。

第 1 図におけるフィルム 4 a の搬送速度の制御は、陰極ロール 1 が駆動ロールになっており、速度制御部 309 において基本速度が設定されることにより行われる。この制御方式において、陰極ロール 1 - 1、

陰極ロール 1 - 2 との間におけるフィルム 4 a に作用するドロー比設定が可能となっている。また、この制御方式において、各陰極ロール 1 間のドロー比設定が徐々に高くなるようになり、速度調整部 3 2 1 部でフィルム 4 b の最終的な搬送速度が制御される。この制御方式の採用により、めっき浴 6 の上方に位置する陰極ロール 1 におけるフィルム 4 a の最大搬送張力 T_{max} は、張力検出ロール 3 2 5 部において生じる。従って、フィルム 4 a の搬送張力 T は、最大搬送張力 T_{max} の値に基づき制御することが可能となり、かつ、そのようにすることが好ましい。

隙間 d の大きさは、搬送張力 T が小さい程、大きくなる。最も搬送張力 T が低い一番初めの陰極ロール 1 - 1 上で隙間 d の測定を行い、この値が目標値に入るように搬送張力 T を上下させる制御を行っても良い。

陰極ロール 1 上に、めっき被膜を形成する金属が時には析出する場合がある。この場合の対策として、陰極ロール 1 に対して、この析出した金属を掻き取るブレード 2 1 を設けておくが良い。ブレード 2 1 の刃先は、陰極ロール 1 の表面に対して垂直な方向ではなく、陰極ロール 1 の回転方向に傾斜していることが好ましい。こうすることによって、めっき被膜を形成する金属が万が一陰極ロール 1 上に析出したとしても、析出した金属は、ブレード 2 1 によって掻き取られ、除去される。

ブレード 2 1 は、支持体 2 6 によって支持されている。支持体 2 6 は、陰極ロール 1 の回転方向と直角の方向（陰極ロール 1 の幅方向）におけるブレード 2 1 の刃先の押しつけ力を調整出来る機能を有する。これにより、ブレード 2 1 の刃先の陰極ロール 1 の表面に対する押しつけ力が陰極ロール 1 の幅方向に亘り均一になるように調整される。

ブレード 2 1 は、陰極ロール 1 に接触するものであるため、その材質は、金属反応が生じ難いものであり、または、接触部における電解液の存在に起因する電池現象（酸化還元現象）が発現し難いものであるこ

とが好ましい。この観点から、ブレード 21 は、樹脂製あるいはセラミックス製であることが好ましい。プラスチック樹脂製ブレードとしては、例えば、イーエル・ジャパン（株）製のプラスチックドクターブレード”E500”、エコ・ブレード（株）製の UHMW ポリエチレン系ブレード、

5 （株）東京製作所製のふっ素樹脂系の TS ドクターブレードがある。セラミックス製ブレードとしては、例えば、（株）東京製作所製の SIC ニューセラミックスブレードがある。

陰極ロール 1 に析出した金属をふき取るための弾性体 22 が、陰極ロール 1 の表面に摺接して設けられていても良い。弾性体 22 は、支持体

10 23 によって支持されている。支持体 23 は、陰極ロール 1 の回転方向と直角の方向（陰極ロール 1 の幅方向）における弾性体 22 の押しつけ力を調整出来る機能を有する。これにより、弾性体 22 の陰極ロール 1 の表面に対する押しつけ力が陰極ロール 1 の幅方向に亘り均一になるように調整される。

15 弾性体 22 は、スポンジ、不織布、発泡フォームなどで形成される。その材料は、ポリウレタン、PVA（ポリビニルアルコール）、PVC（ポリ塩化ビニル）、ポリエチレン、ブチル系、ネオプレン系のゴム系素材であることが好ましい。この中でも、PVA（ポリビニルアルコール）や PVC（ポリ塩化ビニル）は、硫酸を主体とする電解液やめっき液に対

20 して耐性があるので特に好ましい。

ブレード 21 と弾性体 22 とを併用することで、陰極ロール 1 に析出した金属をより効率良く取り除くことが出来る。例えば、ブレード 21 の陰極ロール 1 への当たりが悪い箇所ですり抜けた析出した金属が弾性体 22 によりふき取られる。

25 金属が析出した陰極ロール 1、ブレード 21、弾性体 22 に対し、連続的または間欠的に、液体が供給されるようにすると良い。この液体に

より、析出した金属は洗い流される。これにより、析出した金属の除去がより効率良くなされる。一方、この液体は、式(i)における液膜8を形成している液の導電率 σ を一定に保つための手法として用いられる。

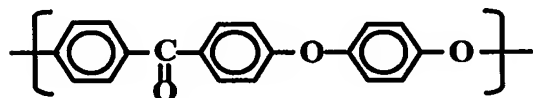
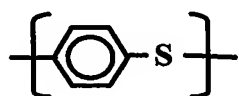
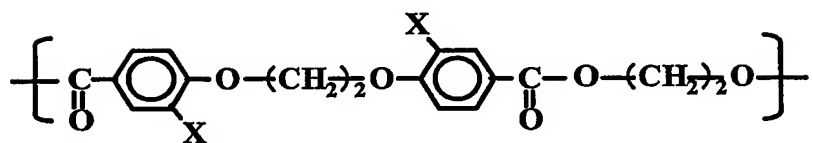
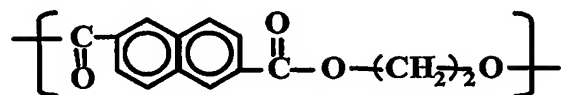
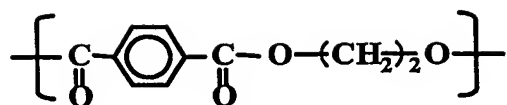
液体は、第4図に示されるように、液体供給部24、液体供給部27、
5 あるいは、液体供給部29から供給される。すなわち、ブレード21に対し、液体供給部24から液体25が、弾性体22に対し、液体供給部27から液体28が、あるいは、陰極ロール1に対し、液体供給部29から液体30が供給される。

めっき被膜付きフィルムを製造するのに用いられるベースフィルムとして、ポリイミド樹脂、あるいは、ポリエステル樹脂から形成されているフィルムが好ましく用いられる。電子回路材料などで使用される銅被膜付きフィルムを形成する場合には、汎用的なポリエステル樹脂フィルムがベースフィルムとして好ましく用いられる。回路ICなどの実装でのハンダ耐熱性が要求される場合は、ポリイミド樹脂フィルムがベースフィルムとして好ましく用いられる。
15

ベースフィルムの材質の具体例は、次の通り。ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリエチレン- α , β -ビス(2-クロルフェノキシエタン-4,4'-ジカルボキシレート)などのポリエステル、ポリエーテルエーテルケトン、芳香族ポリアミド、
20 ポリアリレート、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリエーテルイミド、ポリパラジン酸、ポリオキサジアゾールおよびこれらのハロゲン基あるいはメチル基置換体、更に、これらの共重合体、これらの更に他の有機重合体を含有したもの。ベースフィルムは、添加剤、例えば、滑剤、可塑剤などを含んでいても良い。

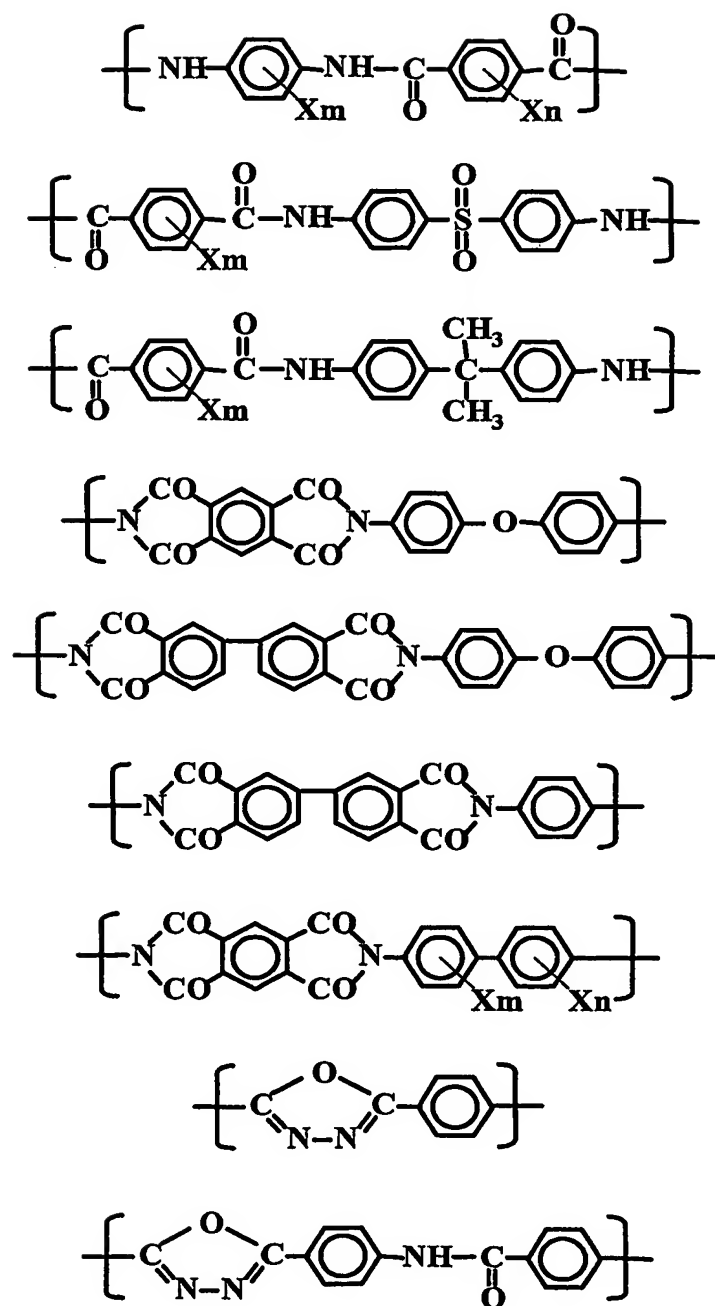
25 ベースフィルムとしては、次式に示される繰り返し単位を85モル%以上含むポリマーを溶融押出して得られる未延伸フィルムを、二軸方向

に延伸配向して機械特性を向上せしめたフィルムが特に好ましく用いられる。



(但し、XはH、CH₃、F、Cl基を示す)

ベースフィルムとしては、次式に示される繰り返し単位を50モル%以上含むポリマーからなり、湿式あるいは乾式製膜したフィルム、あるいは、このフィルムを二軸延伸および／または熱処理せしめたフィルムも好ましく用いられる。



(但し、XはH、CH₃、F、Cl基、m、nは0～3の整数を示す)

フレキシブル回路用の場合、ベースフィルムの厚さは、 $6 \sim 125 \mu\text{m}$ のものが多用され、特に、 $12 \sim 50 \mu\text{m}$ の厚さのものが好適に用いられる。

このような厚さが薄く、かつ、幅の広いフィルムを、第1図に示されるめっき被膜付きフィルムの製造装置の中を円滑に走行させることは、
5 かなり難しい。フィルム4aの導電面5と陰極ロール1との間に液膜8が存在していても、フィルム4aが円滑に走行しない場合がある。

陰極ロール1の表面粗さ R_{max} が $1 \mu\text{m}$ を超えると、搬送張力 T を上げたときに、介在している液膜8の厚さ d よりも、陰極ロール1の表面に存在している表面突起の高さが大きくなり、表面突起がフィルム4aに食い込む現象が生じる場合がある。この現象が生じると、フィルム4aが陰極ロール1の表面にグリップされる。その結果、フィルム4aに局所的な張りが発生し、また、これに応じて局所的な弛みも発生する。

この状態が発生すると、フィルム4aの導電面5、あるいは、形成が
15 終わったばかりのめっき被膜面にキズが生じる。また、陰極ロール1の表面粗さがフィルム4aの導電面5に転写される問題も発生する。

本発明のめっき用陰極ロールは、その表面粗さ R_{max} を $1 \mu\text{m}$ 以下とすることにより、この問題を解決している。この陰極ロールを用いることにより、厚さが薄いフィルムであっても、陰極ロール上での液膜潤滑が円滑となり、製造装置中のフィルムの搬送を安定させることに成功した。

しかしながら、陰極ロールが通常のSUS316からなる場合、使用時間が経過するに従い、粒界腐蝕が少しずつ進行する。また、表面硬度がビッカース硬度 H_v で70位であるため、フィルムとの摩擦により、
25 表面が徐々に摩耗し、傷が形成される。その結果、表面粗さ R_{max} が $1 \mu\text{m}$ 以下の条件が維持出来なくなり、製品の表面品位が悪化する。

この問題の解決のため、種々の手法が検討された。その結果、めっき被膜を形成している金属よりも硬度が高い材料で、陰極ロールの表面を形成することが見出された。で、この摩耗による表面粗さ R_{max} の上昇を抑制することが可能となる。なお、めっき被膜を形成する銅のピッカース硬度は、約 170 である。

本発明者等により、高いピッカース硬度を有する陰極ロールの検討、特に、表面処理の検討が種々なされた。その結果、タングステンを主体とする表面処理が非常に良いことが見出された。更に、タングステンを 50% 以上含有し、その他、クロム、ニッケル、炭素から選ばれる元素を少なくとも 1 種類以上を含むものがより好ましいことが判明した。また、更に、タングステンを 60～80 重量%、クロムを 15～25 重量%、ニッケルを 1～10 重量%、炭素を 1～10 重量% 含有する表面処理がより好ましいことが判明した。こうした材料は、硫酸を主体とした塩酸などが添加されためっき液に対しても耐性があり、非常に好ましい。

表面処理方法としては、真空蒸着法やスパッタ法を含む PVD 法、CVD 法、溶射法、イオン注入法、めっき法などが挙げられる。これらの中でも、溶射法による表面処理が簡便かつ非常に硬い膜が簡単に製造出来るので好ましい。また、溶射法は、処理の厚膜化が容易であるため、表面処理後、ダイヤモンド砥材により表面粗さを容易に調整出来るので好ましい。

溶射法としては、ガス式溶射、電気式溶射が挙げられる。フレイム溶射法としては、粉末式、溶線式、溶棒式のフレイム溶射法、爆発溶射法、アーク溶射法、プラズマ溶射法が挙げられる。緻密な膜でかつタングステンカーバイド系の膜を形成出来る爆発溶射法が非常に好ましい。

めっき液の浸食が母材まで到達しないように、表面処理の膜厚としては、30 μm 以上が好ましく、更に、耐久性の面から、表面処理は、1

00 μm 以上の膜厚で施すことがより好ましい。更に、めっき液が溶射膜内部に浸食しないように、溶射膜の気孔率は2%以下であることが好ましい。

このようなめっき用陰極ロールを用いることにより、フィルム表面における傷の発生が防止される。また、フィルムに作用する陰極ロールによる不自然なグリップ力の発生が防止され、フィルムの搬送の安定化が図られる。これらの結果、フィルムへの良好なめっき被膜の形成が可能となる。

このような陰極ロールは、陰極ロールへ複数本のフィルム通しを可能とする。このような陰極ロールを用いると、陰極ロール対し複数列のフィルムを同時に走行させても、複数列のフィルムによるランダムな張力の駆け引きが起こらず、それぞれのフィルムについて良好な搬送が維持される。多数の陰極ロールと液中ロールからなるフィルムの走行方向の転換が多い（ターン数の多い）長尺の走行経路を有する工程において、本発明の陰極ロールの効果が非常に良く発揮される。これにより、省スペースで大量のめっき被膜つきフィルムの生産が可能となり、従来生産効率が悪いとされていためっき被膜付きフィルムの生産効率の飛躍的向上がもたらされる。

実施例

以下に本発明の実施例が示される。本発明は、これらに限定されるものではない。実施例中の各特性値は、次の方法に従って測定された。

(1) プラスチックフィルムの表面張力

J I S K 6 7 6 6 - 1 9 7 7（ポリエチレンおよびポリプロピレンの濡れ試験方法）に準じて行った。標準液として、表面張力56 dyne/cm以下は、ホルムアミド/エチレングリコールモノエチルエーテル混合溶液を用い、表面張力57～73 dyne/cmの範囲は、水（7

2. 8 d y n e / c m) / エチレングリコール (47. 7 d y n e / c m) の混合液を用い、表面張力を測定した。

(2) 接触角

協和界面科学 (株) 製 F A C E 接触角計を用い、液滴法によって測定
5 した。

(3) スパッタ膜の膜厚

触針式表面粗さ計を用いて、測定した。試料は、スパッタ膜形成前に
溶剤で除去可能なインクを一部分に塗布しておいた後、スパッタ膜を形
成し、次いで、成膜後にインク塗布部分を除去して測定した。

10 (4) めっき膜の膜厚

めっき被膜の一部分をエッチング液により除去し、キーエンス (株)
製のレーザ顕微鏡を用いて、その段差を測定して求めた。

(5) 導電率

(株) コス製の導電率メーター C E H - 1 2 を用いて測定した。測定
15 方式は、交流 2 電極方式で、測定範囲は 0 ~ 1 9 9 m S / c m センサー
である。

(6) 液膜隙間

第 6 図に示す装置を使用して、液膜隙間の大きさを測定した。第 6 図
に示す測定装置においては、液膜厚さ測定用架台 4 1 に取り付けられた
20 スライドガイド 4 2 に沿って、ケーブル 4 3 付きの変位計 4 4 が移動さ
れ、検出信号をアンプユニット 4 5 で増幅、出力させた。測定センサ (変
位計 4 4) として、キーエンス (株) 製のレーザ変位計を用い、液膜の
厚さを同定した。センサヘッドには、” L K - 0 1 0 ” 超小型・高精度 C
C D レーザ変位センサ、アンプユニット 4 5 には、” L K - 3 1 0 0 ” を
25 用いた。センサスペックは、分解能 0. 1 μ m、スポット径 2 0 μ m、
基準距離 1 0 m m とした。

(7) 搬送張力

陰極ロールの両側にロードセルの方式のセンサーを取付け測定した。
センサーは、ミネベア（株）製の”C 2 G 1 - 2 5 K”型を用いた。測定範囲は、0 ~ 2 5 0 Nの測定が可能な範囲とした。ロール重さとフィルム搬送の抱き角に基づき得られた張力値を校正したものを張力値とした。

また、製品の生産中の搬送張力は、簡便な方法として、第8図に示す測定装置で測定した。フィルム4 aを陰極ロール6 1 a、搬送ロール6 2、陰極ロール6 1 b上にかけて渡して搬送した。スライドガイド6 4に取り付けられたスライドユニット6 5上にプッシュプルゲージ6 3を配置し、フィルム押しつけロール6 8をフィルム4 aに押しつけ、1 5 m m押し込んだところでスライドがストップするようにストッパー6 6を配置した。フィルム4 aのパス途中にロール6 8を1 5 m m押しつけた状態にして、この時の搬送フィルム4 aから受ける力をプッシュプルゲージ6 3で測定した。プッシュプルゲージ6 3として、アイコーエンジニアリング（株）製の”MODEL-9 5 5 0”を用いた。

(8) 表面粗さ

触針式三次元表面粗さ計を用いて測定した。

実施例 1

この実施例は、銅付きフィルムをフレキシブル回路基板に応用したものである。

(1) 導電面付きフィルムの製作

減圧装置の中で、ロール状に巻き取ったフィルムを巻き出しながら、処理し、その後フィルムを巻き取りロール状にする装置で、プラズマ処理、ニッケルクロム層成膜、銅層成膜を行った。

厚さ2 5 μ m、幅5 2 0 m m、長さ1 2, 5 0 0 mのポリイミドフィ

ルム” カプトン” 1（米国デュポン社の登録商標）のロール状体を用意した。

上記フィルムの片面に、2 m／分の速度でアルゴンガスのグロー放電プラズマ処理を実施した。処理は高電圧を印加した棒状の電極に対して
5 2 c mの距離でフィルムを搬送し、かつ接地電極となっている電極対をもつ内部電極方式のプラズマ装置を使用した。アルゴンガス圧力は2.5 P a、1次出力電圧2 k V、高周波電源周波数110 k H zの条件でフィルムを2 m／分で処理し、グロー放電プラズマ層を形成した。処理されたフィルムの表面張力は、70 d y n e／c m以上で、接触角は4
10 3度であった。

次いで、アルゴンガス圧 2.6×10^{-2} P aにて、クロム20重量%、ニッケル80重量%をターゲットとして用い、30 n mのニッケルクロム層をD Cマグネトロンスパッタ法を適用して形成した。その後、純度99.99重量%の銅をターゲットとして用い、100 n mの銅層をD
15 Cマグネトロンスパッタ法を適用して形成した。

上記フィルムから、スパッタ膜形成のための条件出しやリード部分を除いて、12,000 mのスパッタ膜付きフィルムを製造した。

（2）めっき被膜の形成

得られたロール状のスパッタ膜付きフィルム12,000 mを、3,000 mのロール状体に4分割して、520 m m×3,000 mのロール状体の導電膜付きフィルムを4本準備し、そのうち1本を次に示すめ
20 っき装置に通してめっき被膜を形成した。

めっき装置として、第1図および第3図に示す装置を用いて、陽極2に銅を用い、第2図における一点鎖線内のユニット6 aを16ユニット
25 としためっき回路およびめっき装置を構成した。8 μ mの厚さの銅のめっき被膜を有するフィルム4 bを製造した。

陰極ロール1は、直径210mm、長さ800mm、肉厚10mmの
SUS316の円管から形成された。陰極ロール1-1から液中ロール
101-1を介して陰極ロール1-2まで、フィルム4aをパスさせた
ときのフィルムパス長は4mとした。パス長は、陰極ロール1の頂点か
5 ら次の陰極ロールの頂点までのフィルム4aの長さを云う。従って、め
っき部の全パス長は、64mである。

フィルムの前処理条件、めっき条件、防錆処理条件は、表1に示す。
銅めっきの電流密度は、陰極ロール1と液中ロール101のパスの繰り
返し数が進むにつれて、徐々に電流密度が上昇するように設定した。第
10 1から第16ユニットの整流器3毎の電流設定条件は、表2に示す通り
である。

表2の電流条件と銅の還元電位0.337Vにより、各電流値に対し
て、(i)式を用いて液膜隙間dと導電率 σ の関係をグラフ化したものが
第5図に示される。第5図のグラフにおける各電流値を示す線の上側に
15 なるように導電率を制御すればよいことになる。銅の還元電位は、Cu
イオンの活量、あるいは、濃度により変化するが、銅の標準単位電極電
位である Cu^{2+}/Cu の値は、0.337Vであり、銅イオンの濃度
から、この値より小さい値になるので、これを還元電位とした。また、
フィルム4aの導電面5と陰極ロール1の接触面積は、抱き角を120
20 度としたので、520mm幅×約220mmで計算した。

液膜隙間dは、第6図に示すように、レーザ変位計44で隙間dの大
きさを測定し、隙間dが300 μ m以下になるようにフィルム搬送張力
Tの設定をした。フィルム張力設定は、第1図に示すS字ラップの速度
制御部309によって適度に張力をカットし、その後、順次ロールの回
25 転速度にドローをかける方式で張力を設定した。陰極ロール（張力検出
ロール部）325でロードセルによって自動で圧力検出を行い、張力が

1 6 0 N/mになるように、速度調整部 3 2 1 の駆動モータの速度でフィードバック制御した。最も張力が低い陰極ロール 1 - 1 部の液膜隙間 d を第 6 図の検出装置で測定したところ、 $125\text{ }\mu\text{m}$ であった。

搬送速度は 1 m/分 とし、次いで陰極ロール 1 - 1 ~ 1 - 1 7 の各陰極ロールのモータ駆動設定において段階的にドロー比率設定を行い、順次速度を上げ、張力を徐々に上げる方式とした。

各ユニット 6 a 毎に導電率を変化させるように制御しても良よいが、装置が高価になるために、すべてのユニット 6 a に対して、銅析出限界とならないように、液膜の導電率を、 10 mS/cm になるように調整した。第 3 図における調整タンク 1 1 の硫酸濃度を調整して、 100 ml/分 となるようにポンプ 1 4 の設定を行い、受け皿 1 0 中の液濃度をコントロールした。

その結果、陰極ロール 1 表面には銅の析出がなく、搬送状態も非常に安定していて、良好な巻姿のロール状フィルム 4 b を得た。

その後、めっき銅表面を観察したところ、めっき表面の異常な突起や凹みが少なく、表面品位の優れた銅めっき被膜付きフィルムが製造出来たことが確認された。異常な突起や凹みの個数は、表 3 に示す。

(3) 回路パターンの形成

感光性液体レジストをコーティングし、 $60\text{ }\mu\text{m}$ ピッチ、すなわち、銅導体線幅 $30\text{ }\mu\text{m}$ 、導体線間 $30\text{ }\mu\text{m}$ の回路パターン 1, 0 2 4 本のマスクを使い紫外線露光と現像を行い、塩化第二鉄エッチング液で回路パターンを形成した。その回路パターン 5 0 枚を 1 5 0 倍の実態顕微鏡で観察し、欠け ($10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の欠けは不合格で、それが 1, 0 2 4 本中に 1 本以上あればその回路パターンを不合格とする)、および、断線によるパターンの良否を判定した結果を表 4 に示す。これにより収率 1 0 0 % の回路パターンが得られた。

表 1

工 程	条 件	
1. 脱脂	エースイクリン A110	30 g/l
	温度	50 °C
	時間	2 分
2. 酸活性	硫酸	10 ml/l
	温度	30 °C
	時間	0.5 分
3. 陰極処理	硫酸銅	30 g/l
	硫酸	150 g/l
	光沢剤（荏原ユーヅライト）	3 ml/l
	温度	25 °C
	時間	2 分
	電流密度	0.5 A/dm ²
4. 銅めっき	硫酸銅	200 g/l
	硫酸	50 g/l
	金属銅	50 g/l
	光沢剤（荏原ユーヅライト）	2 ml/l
	塩素	60 mg/l
	温度	30 °C
	時間（厚さ：10 μ）	20 分
	電流密度	0.5 → 3 A/dm ²

表 2

整流器 No.	設定電流値	整流器 No.	設定電流値
3-1	10 A	3-10	175 A
3-2	16 A	3-11	185 A
3-3	25 A	3-12	198 A
3-4	32 A	3-13	208 A
3-5	45 A	3-14	215 A
3-6	68 A	3-15	218 A
3-7	95 A	3-16	220 A
3-8	135 A	合計	2,000 A
3-9	155 A		

表 3

520mm x 100mm 内の突起の個数

突起、窪みの最大径	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
3 ~ 10 μm	2	5	> 100	—
11 ~ 50 μm	3	4	56	—
51 ~ 100 μm	0	0	32	—
101 μm 以上	0	0	8	—

5 表 4

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
良品数	50	50	3	—
枚/50 枚	100 %	100 %	6 %	—

実施例 2

この実施例は、銅付きフィルムをフレキシブル回路基板に応用したものである。

10 (1) 導電面付きフィルムの製作

実施例 1 と全く同様の導電面付きフィルムを作成した。

(2) めっき被膜の形成

得られたロール状のスパッタ膜付きフィルム 12, 000m を、3, 000m のロール状体に 4 分割して、520mm x 3, 000m のロール状体の導電膜付きフィルムを 4 本準備し、そのうち 1 本を次に示すめ
15 っき装置に通してめっき被膜を形成した。

めっき装置として、第 1 図および第 4 図に示す装置を用いて、陽極 2 に銅を用い、第 2 図における一点鎖線内のユニット 6a を 16 ユニットとしためっき回路およびめっき装置を構成した。8 μm の厚さの銅のめ
20 っき被膜を有するフィルム 4b を製造した。

陰極ロール 1 は、直径 210mm、長さ 800mm、肉厚 10mm の

SUS 316の円管から形成された。陰極ロール1-1から液中ロール101-1を介して陰極ロール1-2まで、フィルム4aをパスさせたときのフィルムパス長は4mとした。パス長は、陰極ロール1の頂点から次の陰極ロールの頂点までのフィルム4aの長さを云う。従って、め
5 っき部の全パス長は、64mである。

フィルムの前処理条件、めっき条件、防錆処理条件は、表1に示す。銅めっきの電流密度は、陰極ロール1と液中ロール101のパスの繰り返し数が進むにつれて、徐々に電流密度が上昇するように設定した。第1から第16ユニットの整流器3毎の電流設定条件は、表2に示す通り
10 である。

表2の電流条件と銅の還元電位0.337Vにより、各電流値に対して、(i)式を用いて液膜隙間dと導電率 σ の関係をグラフ化したものが第5図に示される。第5図のグラフにおける各電流値を示す線の上側になるように導電率を制御すればよいことになる。銅の還元電位は、Cu
15 イオンの活量、あるいは、濃度により変化するが、銅の標準単位電極電位である Cu^{2+}/Cu の値は、0.337Vであり、銅イオンの濃度から、この値より小さい値になるので、これを還元電位とした。また、フィルム4aの導電面5と陰極ロール1の接触面積は、抱き角を120
度としたので、520mm幅×約220mmで計算した。

20 液膜隙間dは、第6図に示すように、レーザ変位計44で隙間dの大きさを測定し、隙間dが300 μ m以下になるようにフィルム搬送張力Tの設定をした。フィルム張力設定は、第1図に示すS字ラップの速度制御部309によって適度に張力をカットし、その後、順次ロールの回転速度にドローをかける方式で張力を設定した。陰極ロール（張力検出
25 ロール部）325でロードセルによって自動で圧力検出を行い、張力が160N/mになるように、速度調整部321の駆動モータの速度でフ

ードバック制御した。最も張力が低い陰極ロール 1-1 部の液膜隙間 d を第 6 図の検出装置で測定したところ、 $80\text{ }\mu\text{m}$ であった。

搬送速度は 1 m/分 とし、次いで陰極ロール 1-1 ~ 1-17 までの各陰極ロールのモータ駆動設定において段階的にドロー比率設定を行い、
5 順次速度を上げ、張力を徐々に上げる方式とした。

各ユニット 6 a 毎に導電率を変化させるように制御しても良よいが、装置が高価になるために、すべてのユニット 6 a に対して、銅析出限界とならないように、液膜の導電率を、 2 mS/cm になるように調整した。すなわち、第 4 図におけるドクターブレード 21 を洗い流す液体 25
10 5 として硫酸を用い、その導電率を 2 mS/cm とし、3 分毎に 2 秒間のシャワー供給で、2 分毎に 200 ml の液体 25 を供給した。また、弾性体 22 に供給する液体 27 として硫酸を用い、その導電率を 2 mS/cm とし、3 分毎に 2 秒間のシャワー供給で、2 分毎に 200 ml の液体 27 を供給した。ドクターブレード 21 への硫酸シャワー供給の 1
15 分後に液体 27 を供給するシーケンスとした。また、陰極ロール 1 に供給する液体 30 として硫酸を用い、その導電率を 2 mS/cm とし、3 分毎に 2 秒間のシャワー供給で、2 分毎に 200 ml の液体 30 を供給した。弾性体 22 への硫酸シャワー供給の 1 分後に液体 30 を供給するシーケンスとした。これらにより、液膜 8 を形成する液濃度をコントロール
20 した。

液膜隙間 d と導電率 σ の関係から、(i) 式を満たさなくなった部分が生じ、陰極ロール 1 からのフィルム 4 a の離れ際に、陰極ロール 1 上に銅が析出するのが観察された。しかし、析出した銅は、ブレード 21、および、弾性体 22 により除去され、その部分が次にフィルム 4 a に向
25 かい合うときには、清浄な状態にあることが確認された。

陰極ロール 1 の表面に銅の析出が一時的にあったとしても、その除去

が直ちになされるので、フィルム 4 a を損傷することもなく、フィルム 4 a の搬送状態も安定に維持される。銅めっき被膜付きフィルム 4 b の良好な巻姿のロール状フィルムが製造された。

ブレード 2 1 は、イーエルジャパン（株）製のプラスチックブレード E 5 0 0 を使用した。弾性体 2 2 のスポンジは、P V A のスポンジを使用して、押し圧力が 5 0 N / m になるように、陰極ロール 1 に均一に押しつけた。

その後、めっき銅表面を観察したところ、めっき表面の異常な突起や凹みが少なく、表面品位の優れた銅めっき被膜付きフィルムが製造出来たことが確認された。異常な突起や凹みの個数は、表 3 に示す。

(3) 回路パターンの形成

感光性液体レジストをコーティングし、60 μ m ピッチ、すなわち、銅導体線幅 30 μ m、導体線間 30 μ m の回路パターン 1, 024 本のマスクを使い紫外線露光と現像を行い、塩化第二鉄エッチング液で回路パターンを形成した。その回路パターン 50 枚を 150 倍の実態顕微鏡で観察し、欠け（10 μ m 以上の欠けは不合格で、それが 1, 024 本中に 1 本以上あればその回路パターンを不合格とする）、および、断線によるパターンの良否を判定した結果を表 4 に示す。これにより収率 100 % の回路パターンが得られた。

比較例 1

この比較例は、銅付きフィルムをフレキシブル回路基板に応用したものである。

(1) 導電面付きフィルムの製作

実施例 1 と全く同様の導電面付きフィルムを作成した。

(2) めっき被膜の形成

得られたロール状のスパッタ膜付きフィルム 12, 000 m を、3,

000 m のロール状体に 4 分割して、520 mm×3, 000 m のロール状体の導電膜付きフィルムを 4 本準備し、そのうち 1 本を次に示すめっき装置に通してめっき被膜を形成した。

めっき装置として、第 1 図および第 3 図に示す装置を用いて、陽極 2
5 に銅を用い、第 2 図における一点鎖線内のユニット 6 a を 16 ユニット
としためっき回路およびめっき装置を構成した。8 μm の厚さの銅め
っき被膜を有するフィルム 4 b を製造した。

陰極ロール 1 は、直径 210 mm、長さ 800 mm、肉厚 10 mm の
SUS 316 の円管から形成された。陰極ロール 1-1 から液中ロール
10 101-1 を介して陰極ロール 1-2 まで、フィルム 4 a をパスさせた
ときのフィルムパス長は 4 m とした。パス長は、陰極ロール 1 の頂点か
ら次の陰極ロールの頂点までのフィルム 4 a の長さを云う。従って、め
っき部の全パス長は、64 m である。

フィルムの前処理条件、めっき条件、防錆処理条件は、表 1 に示す。
15 銅めっきの電流密度は、陰極ロール 1 と液中ロール 101 のパスの繰り
返し数が進むにつれて、徐々に電流密度が上昇するように設定した。第
1 から第 16 ユニットの整流器 3 毎の電流設定条件は、表 2 に示す通り
である。

液膜隙間 d は、第 6 図に示すように、レーザ変位計 44 で隙間 d の大
20 きさを測定し、隙間 d が 300 μm 以下になるようにフィルム搬送張力
T の設定をした。フィルム張力設定は、第 1 図に示す S 字ラップの速度
制御部 309 によって適度に張力をカットし、その後、順次ロールの回
転速度にドローをかける方式で張力を設定した。陰極ロール 325 (張
力検出ロール部) でロードセルによって自動で圧力検出を行い、張力が
25 160 N/m になるように、速度調整部 321 の駆動モータの速度でフ
ィードバック制御した。最も張力が低い陰極ロール 1-1 部の液膜隙間

dを第6図の検出装置で測定したところ、 $125\mu\text{m}$ であった。

搬送速度は $1\text{m}/\text{分}$ とし、次いで陰極ロール1-1~1-17までの各陰極ロールのモータ駆動設定において段階的にドロー比率設定を行い、順次速度を上げ、張力を徐々に上げる方式とした。

5 第3図における調整タンク11にイオン交換水を入れて、 $100\text{ml}/\text{分}$ となるようにポンプ14の設定を行い、受け皿10に供給した。このときの受け皿10中の電解液の導電率は $0.02\text{mS}/\text{cm}$ であった。

その結果、搬送前半部の陰極ロールの表面は、うっすらと銅系色になり、第6番目の陰極ロールから第14番目の陰極ロールには、銅の析出
10 が観察され、陰極ロールが銅系色になった。初めの内は、搬送状況は安定していたが、銅が析出した陰極ロールが現れてからは、搬送状況は、徐々に不安になり、陰極ロール上でフィルムがグリップされ、フィルムに張りと撓みが発生し、液中の攪拌エアーのあおりを受けて、フィルムが蛇行し始め、陰極ロール上でシワが発生し、また、銅付きフィルムの
15 剛性が大きいために折れシワの発生が観察された。

その後、めっき銅表面を観察したところ、フィルムの折れシワで製品にならず、一部シワのない場所でも、フィルム搬送方向に点々と長径 $100\mu\text{m}$ 、高さ $60\mu\text{m}$ 大の異常突起がたくさん発生していた。異常な突起や凹みの個数は、表3に示す。

20 (3) 回路パターンの形成

感光性液体レジストをコーティングし、 $60\mu\text{m}$ ピッチ、すなわち、銅導体線幅 $30\mu\text{m}$ 、導体線間 $30\mu\text{m}$ の回路パターン1,024本のマスクを使い紫外線露光と現像を行い、塩化第二鉄エッチング液で回路パターンを形成した。その回路パターン50枚を150倍の実態顕微鏡
25 で観察し、欠け($10\mu\text{m}$ 以上の欠けは不合格で、それが1,024本中に1本以上あればその回路パターンを不合格とする)、および、断線に

よるパターンの良否を判定した結果を表 5 に示す。収率 6 % で、ほとんど正常な回路パターンは得られなかった。

比較例 2

この比較例は、銅付きフィルムをフレキシブル回路基板に応用したものである。

(1) 導電面付きフィルムの製作

実施例 1 と全く同様の導電面付きフィルムを作成した。

(2) めっき被膜の形成

得られたロール状のスパッタ膜付きフィルム 12, 000 m を、3, 000 m のロール状体に 4 分割して、520 mm × 3, 000 m のロール状体の導電膜付きフィルムを 4 本準備し、そのうち 1 本を次に示すめっき装置に通してめっき被膜を形成した。

めっき装置として、第 1 図および第 3 図に示す装置を用いて、陽極 2 に銅を用い、第 2 図における一点鎖線内のユニット 6 a を 16 ユニットとしためっき回路およびめっき装置を構成した。8 μm の厚さの銅のめっき被膜を有するフィルム 4 b を製造した。

陰極ロール 1 は、直径 210 mm、長さ 800 mm、肉厚 10 mm の SUS 316 の円管から形成された。陰極ロール 1-1 から液中ロール 101-1 を介して陰極ロール 1-2 まで、フィルム 4 a をパスさせたときのフィルムパス長は 4 m とした。パス長は、陰極ロール 1 の頂点から次の陰極ロールの頂点までのフィルム 4 a の長さを云う。従って、めっき部の全パス長は 64 m である。

フィルムの前処理条件、めっき条件、防錆処理条件は、表 1 に示す。銅めっきの電流密度は、陰極ロール 1 と液中ロール 101 のパスの繰り返し数が進むにつれて、徐々に電流密度が上昇するように設定した。第 1 から第 16 ユニットの整流器 3 毎の電流設定条件は、表 2 に示す通り

である。

液膜隙間 d は、第 6 図に示すように、レーザ変位計 44 で隙間 d の大きさを測定し、隙間 d が $50\ \mu\text{m}$ 以下になるようにフィルム搬送張力 T の設定をした。フィルム張力設定は、第 1 図に示す S 字ラップの速度制御部 309 によって適度に張力をカットし、その後、順次ロールの回転速度にドローをかける方式で張力を設定した。陰極ロール 325 (張力検出ロール部) でロードセルによって自動で圧力検出を行い、張力が $320\ \text{N/m}$ になるように、速度調整部 321 の駆動モータの速度でフィードバック制御した。

搬送速度は $1\ \text{m/分}$ とし、次いで陰極ロール 1-1 ~ 1-17 までの各陰極ロールのモータ駆動設定において段階的にドロー比率設定を行い、順次速度を上げ、張力を徐々に上げる方式とした。フィルム 4a の搬送において、第 3 図における調整タンク 11 からの液体の供給は行なわなかった。

その結果、搬送前半部の陰極ロールの表面は、うっすらと銅系色になり、第 6 番目の陰極ロールから第 14 番目の陰極ロールには、銅の析出が観察され、陰極ロールが銅系色になった。初めの内は、搬送できたが、フィルム 4a の張力が増大してくると、フィルム 4a が緊張状態となり、この緊張状態が継続した後、フィルム 4a に折れシワが発生し、その後、フィルム 4a は、破断した。

以上の実施例および比較例、特に表 3 に示した製品の表面の欠陥の状態から明らかなように、本発明の方法で製造されためっき被膜付きフィルムは、非常に優れた外観品位を有する。本発明の方法で製造されためっき被膜付きフィルムは、ファインピッチの回路の形成を要求されるフレキシブル回路基板の製造に好ましく用いられる。

次に、本発明のめっき用陰極ロールを具体的実施例を用いて説明する。

めっき液に対して耐性のある材料の選定のために、材料のめっき液に対する耐性を調査した。その結果、導電性と耐めっき液性の両方を合わせ持つ材料を見つけることは、非常に困難であった。

表 1 に示すめっき液をスポイドで数 ml 滴下し、1 日毎に、滴下しためっき液を拭き取り、耐性を目視で観察した。耐性のないものは、表面が変色した。2 週間、この作業を続けた。2 週間目の結果が、表 6 に示される。表 6 には、検討した材料とその特性値が示される。表 6 に示されるように、タングステンを主体とするもの、中でもクロムなどが所定割合で含有されているものが、優れた耐めっき液性を示した。

10 実施例 3

この実施例は、銅付きフィルムをフレキシブル回路基板に応用したものである。

(1) 導電面付きフィルムの製作

減圧装置の中で、ロール状に巻き取ったフィルムを巻き出しながら、処理し、その後フィルムを巻き取りロール状にする装置で、プラズマ処理、ニッケルクロム層成膜、銅層成膜を行った。

厚さ $25\ \mu\text{m}$ 、幅 $520\ \text{mm}$ 、長さ $12,500\ \text{m}$ のポリイミドフィルム”カプトン” 1 (米国デュポン社の登録商標) のロール状体を用意した。

上記フィルムの片面に、 $2\ \text{m/分}$ の速度でアルゴンガスのグロー放電プラズマ処理を実施した。処理は高電圧を印加した棒状の電極に対して $2\ \text{cm}$ の距離でフィルムを搬送し、かつ接地電極となっている電極対をもつ内部電極方式のプラズマ装置を使用した。アルゴンガス圧力は $2.5\ \text{Pa}$ 、1 次出力電圧 $2\ \text{kV}$ 、高周波電源周波数 $110\ \text{kHz}$ の条件でフィルムを $2\ \text{m/分}$ の速度で処理し、グロー放電プラズマ層を形成した。

処理されたフィルムの表面張力は、 70 dyne/cm 以上で、接触角は 43 度であった。

次いで、アルゴンガス圧 $2.6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ にて、クロム 20% 、ニッケル 80% をターゲットとして用い、 30 nm のニッケルクロム層を
5 DCマグネトロンスパッタ法を適用して形成した。その後、純度 99.99% の銅をターゲットとして用い、 100 nm の銅層をDCマグネトロンスパッタ法を適用して形成した。

上記フィルムから、スパッタ膜形成のための条件出しやリード部分を除いて、 $12,000 \text{ m}$ のスパッタ膜付きフィルムを製造した。

10 (2) めっき被膜の形成

得られたロール状のスパッタ膜付きフィルム $12,000 \text{ m}$ を、 $3,000 \text{ m}$ のロール状体に4分割して、 $520 \text{ mm} \times 3,000 \text{ m}$ のロール状体の導電膜付きフィルムを4本準備し、そのうち2本を次に示すめっき装置に通してめっき被膜を形成した。

15 めっき装置として、第1図に示す装置を用いて、陽極2に銅を用い、第2図における一点鎖線内のユニット6aを16ユニットとしためっき回路およびめっき装置を構成した。 $8 \mu\text{m}$ の厚さの銅のめっき被膜を有するフィルム4bを製造した。

陰極ロール1は、直径 210 mm 、長さ $1,500 \text{ mm}$ 、肉厚 10 mm
20 mのSUS316の円管から形成された。この陰極ロール1の表面は、表3に示される表面処理番号8の溶射処理により表面処理された。表面処理の膜厚は $200 \mu\text{m}$ 、表面粗さは、 R_{max} で $0.4 \mu\text{m}$ とした。陰極ロール1の真円度は 0.05 mm 以下、円筒度は 0.08 mm 以下、円周方向の振れは 0.08 mm 以下とした。表面のピッカース硬度Hv
25 は、 $1,000$ であった。

陰極ロール1-1から液中ロール101-1を介して陰極ロール1-

2まで、フィルム4aをパスさせたときのフィルムパス長は4mとした。パス長は、陰極ロール1の頂点から次の陰極ロールの頂点までのフィルム4aの長さを云う。従って、めっき部の全パス長は、64mである。

フィルムの前処理条件、めっき条件、防錆処理条件は、表1に示す。

- 5 銅めっきの電流密度は、陰極ロール1と液中ロール101のパスの繰り返し数が進むにつれて、徐々に電流密度が上昇するように設定した。第1から第16ユニットの整流器3毎の電流設定条件は、表5に示す通りである。

10 表 5

整流器 No.	設定電流値	整流器 No.	設定電流値
3-1	20 A	3-10	350 A
3-2	32 A	3-11	370 A
3-3	50 A	3-12	396 A
3-4	64 A	3-13	416 A
3-5	90 A	3-14	430 A
3-6	136 A	3-15	436 A
3-7	190 A	3-16	440 A
3-8	270 A	合計	4,000 A
3-9	310 A		

表 6

表面 処理 番号	材 料／表 面 処 理 法	ピッカース 硬度 H v	耐めっき 液性
1	ハードクロム／めっき処理	2,000	E
2	NiP 系／めっき処理	1,700	E
3	TiN／P V D 処理	2,000	E
4	CrN／P V D 処理	2,100	E
5	TiCr／P V D 処理	2,100	E
6	W、Co、Cr、C 系／溶射処理	1,000	C
7	Cr 系／溶射処理	950	C
8	W(70%)、Cr(19%)、Ni(5%)、C(6%)系／ 溶射処理	1,000	A
9	W(67%)、Cr(20%)、Ni(7%)、C(6%)系／ 溶射処理	1,150	B
1 0	W、Co、Cr、C 系／溶射処理	1,270	D
1 1	Co、Mo、Cr、Si 系／溶射処理	750	D
1 2	浸炭処理	1,100	E
1 3	浸窒化処理	1,250	E
1 4	SUS316／焼き入れ処理	300	C

5 表中の符号－A：2ヶ月後変化なし、B：1ヶ月後少し変色、C：1週間後少し変色、D：1日後少し変色、E：すぐに変色

フィルム張力設定は、第1図に示すS字ラップの速度制御部309によって適度に張力をカットし、その後、順次ロールの回転速度にドローをかける方式で張力を設定した。陰極ロール325（張力検出ロール部）
10 でロードセルによって自動で圧力検出を行い、張力が240N/mにな

るように、速度調整部 3 2 1 の駆動モータの速度でフィードバック制御した。

各陰極ロール 1 上の搬送張力は、第 8 図に示す簡易な張力測定器により測定した。第 8 図の張力測定器は、幅 5 2 0 m m のフィルムに作用する張力を測定することが出来る。

搬送速度は 1 m / 分とし、次いで陰極ロール 1 - 1 ~ 1 - 1 7 の各陰極ロールのモータ駆動設定において段階的にドロ比率設定を行い、順次速度を上げ、張力を徐々に上げる方式とした。

各陰極ロール 1 に対して 2 本のフィルム 4 a を並行させて走行させた。これら 2 本のフィルム 4 a の搬送状態は、非常に安定していた。

長さ 3, 0 0 0 m のフィルム 4 a の 2 本を搬送させ、搬送開始から 1 8 0 分後の搬送位置をプロットしたグラフを第 9 図に示す。2 本のフィルム 4 a - 1、4 a - 2 が搬送されている状態の第 1 図のめっき槽部 3 0 3 の平面図を第 7 図に示す。

第 7 図において、陰極ロール 1 の軸方向を縦軸 (Y)、フィルム 4 a の搬送方向 (陰極ロール 1 の軸方向に直角の方向) を横軸 (X) とした座標が示されている。

第 7 図において、フィルム a - 1 の搬送ラインを A ライン、フィルム a - 2 の搬送ラインを B ラインとし、A : u、A : v は、A ラインのフィルム 4 a - 1 の端部の走行位置を示し、B : u、B : v は、B ラインのフィルム 4 a - 2 の端部の走行位置を示す。フィルム搬送位置は、第 9 図に示す通り、非常に安定していた。2 本のフィルム 4 a - 1、4 a - 2 が搬送中に重なることもなく、それらの搬送は、非常に安定して行なわれた。

搬送張力 T を第 8 図に示す測定装置を用いて測定した結果を第 1 3 図に示す。2 本のフィルム 4 a - 1、4 a - 2 に対して、張力伝搬が円滑

に行なわれていることが、第 13 図からも判る。

その後、めっき銅表面を観察したところ、めっき表面の異常な突起や凹みが少なく、表面品位の優れた銅めっき被膜付きフィルムが製造出来たことが確認された。異常な突起や凹みの個数は、表 7 に示す。めっき
5 表面のキズも観察されず、めっき表面の表面粗さは、 R_{max} で $1\mu m$ であった。

(3) 回路パターンの形成

感光性液体レジストをコーティングし、 $60\mu m$ ピッチ、すなわち、銅導体線幅 $30\mu m$ 、導体線間 $30\mu m$ の回路パターン 1,024 本の
10 マスクを使い紫外線露光と現像を行い、塩化第二鉄エッチング液で回路パターンを形成した。その回路パターン 50 枚を 150 倍の実態顕微鏡で観察し、欠け ($10\mu m$ 以上の欠けは不合格で、それが 1,024 本中に 1 本以上あればその回路パターンを不合格とする)、および、断線によるパターンの良否を判定した結果を表 8 に示す。これにより収率 10
15 0 % の回路パターンが得られた。

表 7

520mm x 100mm 内の突起の個数

突起、窪みの最大径	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
3 ~ 10 μm	10	15	> 100	—
11 ~ 50 μm	8	6	83	—
51 ~ 100 μm	0	0	49	—
101 μm 以上	0	0	16	—

20 表 8

	実施例 3	実施例 4	比較例 3	比較例 4
良品数	50	50	2	—
枚/50 枚	100 %	100 %	4%	—

実施例 4

一年経過後、これと全く同じ生産を行ったが、第 10 図、第 14 図、表 7、表 8 に示すように、実施例 1 の結果とほぼ同じ結果が得られた。

比較例 3

- 5 この比較例は、銅付きフィルムをフレキシブル回路基板に応用したものである。

(1) 導電面付きフィルムの製作

実施例 1 と全く同様の導電面付きフィルムを作成した。

(2) めっき被膜の形成

- 10 得られたロール状のスパッタ膜付きフィルム 12, 000 m を、3, 000 m のロール状体に 4 分割して、520 mm × 3, 000 m のロール状体の導電膜付きフィルムを 4 本準備し、そのうち 2 本を次に示すめっき装置に通してめっき被膜を形成した。

- めっき装置として、第 1 図に示す装置を用いて、陽極 2 に銅を用い、
15 第 2 図における一点鎖線内のユニット 6 a を 16 ユニットとしためっき回路およびめっき装置を構成した。8 μ m の厚さの銅のめっき被膜を有するフィルム 4 b を製造した。

- 陰極ロール 1 は、直径 210 mm、長さ 1, 500 mm、肉厚 10 mm の SUS 316 の円管から形成された。この陰極ロール 1 の表面を研
20 磨し、研磨後の表面粗さを R_{max} で 0.6 μ m とした。陰極ロール 1 の真円度は 0.05 mm 以下、円筒度は 0.08 mm 以下、円周方向の振れは 0.08 mm 以下とした。表面のビッカース硬度 H_v は、70 であった。

- 陰極ロール 1-1 から液中ロール 101-1 を介して陰極ロール 1-
25 2 まで、フィルム 4 a をパスさせたときのフィルムパス長は 4 m とした。パス長は、陰極ロール 1 の頂点から次の陰極ロールの頂点までのフィル

ム 4 a の長さを云う。従って、めっき部の全パス長は、6 4 m である。

フィルムの前処理条件、めっき条件、防錆処理条件は、表 1 に示す。
銅めっきの電流密度は、陰極ロール 1 と液中ロール 1 0 1 のパスの繰り
返し数が進むにつれて、徐々に電流密度が上昇するように設定した。第

5 1 から第 1 6 ユニットの整流器 3 毎の電流設定条件は、表 5 に示す通り
である。

フィルム張力設定は、第 1 図に示す S 字ラップの速度制御部 3 0 9 に
よって適度に張力をカットし、その後、順次ロールの回転速度にドロー
をかける方式で張力を設定した。陰極ロール 3 2 5 (張力検出ロール部)
10 でロードセルによって自動で圧力検出を行い、張力が 2 4 0 N/m にな
るように、速度調整部 3 2 1 の駆動モータの速度でフィードバック制御
した。各陰極ロール上の搬送張力は、陰極ロール 1 の両側にロードセル
式のセンサーを設置し測定した。

搬送速度は 1 m/分とし、次いで陰極ロール 1 - 1 ~ 1 - 1 7 までの
15 各陰極ロールのモータ駆動設定において段階的にドロー比率設定を行い、
順次速度を上げ、張力を徐々に上げる方式とした。

この装置は、使用を開始してから 1 週間は、うまく運転できた。しか
し、その後、徐々に陰極ロール 1 の表面に傷が現れ、これは目視でも判
別できた。フィルム 4 a が陰極ロール 1 の表面にグリップされ、フィル
ム 4 a に張りと撓みが発生した。めっき液 7 中の攪拌エア어의あおりを
20 受けて、フィルム 4 a が蛇行し始め、陰極ロール 1 上でフィルム 4 a に
シワが発生した。また、銅付きフィルムの剛性が大きいために、折れシ
ワの発生も観察された。

長さ 3, 0 0 0 m のフィルム 4 a の 2 本を搬送させ、搬送開始から 1
25 8 0 分後の搬送位置をプロットしたグラフを第 1 1 図に示す。2 本のフ
ィルム 4 a - 1、4 a - 2 が搬送されている状態の第 1 図のめっき槽部

303の平面図を第7図に示す。2本のフィルム4a-1、4a-2の走行状態は、第11図に見られる位置を結ぶ線が曲折している位置で、蛇行を繰り返しており、搬送状態は、非常に不安定であった。

搬送張力Tを第8図に示す測定装置を用いて測定した結果を第15図に示す。2本のフィルム4a-1、4a-2に対して、張力伝搬がランダムに変動していることが判る。

その後、めっき銅表面を観察したところ、フィルムの折れシワで製品にならず、一部シワのない場所でも、フィルム搬送方向に点々と長径100 μ m、高さ60 μ m大の異常突起がたくさん発生していた。異常な突起や凹みの個数は、表7に示す。また、表面品位を観察すると、陰極ロール1のキズと同様のキズが観察され、表面粗さもRmaxで20 μ mと非常に大きかった。これは、陰極ロール1のキズがフィルム4bの表面に反映しているためと思われる。

(3) 回路パターンの形成

感光性液体レジストをコーティングし、60 μ mピッチ、すなわち、銅導体線幅30 μ m、導体線間30 μ mの回路パターン1,024本のマスクを使い紫外線露光と現像を行い、塩化第二鉄エッチング液で回路パターンを形成した。その回路パターン50枚を150倍の実態顕微鏡で観察し、欠け(10 μ m以上の欠けは不合格で、それが1,024本中に1本以上あればその回路パターンを不合格とする)、および、断線によるパターンの良否を判定した結果を表8に示す。収率4%で、ほとんど正常な回路パターンは得られなかった。

比較例4

この比較例は、銅付きフィルムをフレキシブル回路基板に応用したものである。

比較例1とまったく同じ条件で、3ヶ月間の生産運転を繰り返し行な

ったが、この間に、2本のフィルム4a-1、4a-2の蛇行走行が激しくなり、互いに重なり合う現象が生じた。それぞれのフィルムには、シワや折れシワが発生し、正常な生産が出来ない状況に至った。

長さ3,000mのフィルム4a-1、4a-2を搬送させ、70分
5 後の搬送位置をプロットしたグラフを第12図に示す。2本のフィルム4a-1、4a-2が搬送されている状態の第1図のめっき槽部303の平面図を第7図に示す。2本のフィルム4a-1、4a-2の走行状態は、第12図に見られる位置を結ぶ線が曲折している位置で、蛇行しており、重なり合っている位置で、2本のフィルムが重なり合っており、
10 搬送状態は、非常に不安定であった。

搬送張力Tを第8図に示す測定装置を用いて測定した結果を第16図に示す。2本のフィルム4a-1、4a-2に対して、張力伝搬がランダムに変動していることが判る。陰極ロール1の表面を調べたところ、深さ0.5mm程のキズが無数存在していることが観察された。

15 表8に示した数値から明らかなように、本発明のめっき用陰極ロールを用い、本発明の製造方法で作成した銅めっき被膜付きフィルムは、めっき被膜の表面状態が極めて良好である。従って、この銅めっき被膜付きフィルムは、ファインピッチにて形成されるフレキシブル回路基板の作成に好適である。銅めっき被膜付きフィルムの生産性も優れている。

20

産業上の利用可能性

本発明によれば、フィルムの導電面に表面品位の優れためっき被膜が形成され、品位の優れためっき被膜付きフィルムが、優れた生産性の基
に、製造される。製造されるめっき被膜付きフィルムは、回路基板の
25 基材として、特に、60μm以下のピッチで回路を形成するフレキシブル回路基板の基材として、好ましく用いられる。

請 求 の 範 囲

1. 導電面を有するフィルムを搬送するフィルム搬送手段と、陰極ロールと、前記陰極ロールの前または／および後に配置され、めっき液および陽極が収容されためっき浴とを用い、前記フィルムを前記フィルム搬送手段により搬送しながら、前記フィルムの導電面を液膜を介して前記陰極ロールに電氣的に接触させるとともに前記めっき浴中を通過させ、前記フィルムの導電面にめっき被膜を形成してなるめっき被膜付きフィルムの製造方法において、前記めっき被膜を形成する金属の還元電位を E_0 、めっきのために前記陰極ロールに流す電流値を I 、前記陰極ロールに前記液膜を介して電氣的に接触している前記フィルムの導電面の面積を C_s 、前記陰極ロールと前記フィルムの導電面との隙間の厚さを d 、および、該隙間に存在する前記液膜を形成している液の導電率を σ とするとき、
- 15 $E_0 > [(I / C_s) \times d] / \sigma$
- なる関係が満足されていることを特徴とするめっき被膜付きフィルムの製造方法。

2. 前記隙間に存在する前記液膜を形成している液の導電率が、硫酸を主体とする電解液の濃度により制御される請求の範囲第1項に記載のめっき被膜付きフィルムの製造方法。

3. 前記隙間に存在する前記液膜を形成している液の導電率が、 $1 \text{ mS} / \text{cm}$ 以上 $100 \text{ mS} / \text{cm}$ 以下である請求の範囲第1項に記載のめっき被膜付きフィルムの製造方法。

4. 前記隙間の厚さ d の値が、 $20\ \mu\text{m}$ 以上 $500\ \mu\text{m}$ 以下である請求の範囲第 1 項に記載のめっき被膜付きフィルムの製造方法。

5 5. 前記隙間の厚さ d の値が、前記フィルムの搬送張力により制御される請求の範囲第 4 項に記載のめっき被膜付きフィルムの製造方法。

6. 前記フィルムの搬送張力が、 $10\ \text{N/m}$ 以上 $320\ \text{N/m}$ 以下である請求の範囲第 5 項に記載のめっき被膜付きフィルムの製造方法。

10 7. 前記めっき被膜が、銅である請求の範囲第 1 項に記載のめっき被膜付きフィルムの製造方法。

8. 前記フィルムが、ポリイミド樹脂、あるいは、ポリエステル樹脂からなる請求の範囲第 1 項に記載のめっき被膜付きフィルムの製造方法。

15

9. 前記陰極ロールの表面に析出する前記めっき皮膜を形成する物質が、前記陰極ロールの表面に接して設けられたブレードおよび／または弾性体により除去される請求の範囲第 1 項に記載のめっき被膜付きフィルムの製造方法。

20

10. 前記陰極ロール、前記ブレード、および、前記弾性体の少なくとも一つに、連続的または間欠的に液体が供給される請求の範囲第 9 項に記載のめっき被膜付きフィルムの製造方法。

25

11. 導電面を有するフィルムを搬送するフィルム搬送手段と、陰極ロールと、前記陰極ロールの前または／および後に配置され、めっき液

および陽極が收容されためっき浴とを用い、前記フィルムを前記フィルム搬送手段により搬送しながら、前記フィルムの導電面を液膜を介して前記陰極ロールに電氣的に接触させるとともに前記めっき浴中を通過させ、前記フィルムの導電面にめっき被膜を形成してなるめっき被膜付き
5 フィルムの製造に用いられるめっき用陰極ロールにおいて、その表面の粗さ R_{max} が、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするめっき用陰極ロール。

12. 導電面を有するフィルムを搬送するフィルム搬送手段と、陰極
10 ロールと、前記陰極ロールの前または／および後に配置され、めっき液および陽極が收容されためっき浴とを用い、前記フィルムを前記フィルム搬送手段により搬送しながら、前記フィルムの導電面を液膜を介して前記陰極ロールに電氣的に接触させるとともに前記めっき浴中を通過させ、前記フィルムの導電面にめっき被膜を形成してなるめっき被膜付き
15 フィルムの製造に用いられるめっき用陰極ロールにおいて、その表面のピッカース硬度が、200 以上であることを特徴とするめっき用陰極ロール。

13. タングステンを主体とする表面層が設けられている請求の範囲
20 第11あるいは12項に記載のめっき用陰極ロール。

14. タングステンを50%重量以上含有し、かつ、クロム、ニッケル、および、炭素からなる群から選ばれた少なくとも一種の元素を含有する表面層が設けられている請求の範囲第11あるいは12項に記載の
25 めっき用陰極ロール。

15. タングステンを60乃至80重量%、クロムを15乃至25重量%、ニッケルを1乃至10重量%、および、炭素を1乃至10重量%を含有する表面層が設けられている請求の範囲第11あるいは12項に記載のめっき用陰極ロール。

5

16. 溶射法により表面処理されている請求の範囲第11あるいは12項に記載のめっき用陰極ロール。

17. 前記溶射法が、爆発溶射法である請求の範囲第16項に記載のめっき用陰極ロール。

10

18. 前記溶射法により表面処理され形成された溶射膜の気孔率が、2%以下である請求の範囲第16項に記載のめっき用陰極ロール。

15

19. 導電面を有するフィルムを搬送するフィルム搬送手段と、陰極ロールと、前記陰極ロールの前または／および後に配置され、めっき液および陽極が収容されためっき浴とを用い、前記フィルムを前記フィルム搬送手段により搬送しながら、前記フィルムの導電面を液膜を介して前記陰極ロールに電氣的に接触させるとともに前記めっき浴中を通過させ、前記フィルムの導電面にめっき被膜を形成してなるめっき被膜付きフィルムの製造方法において、前記陰極ロールが、請求の範囲第11あるいは12項に記載のめっき用陰極ロールであることを特徴とするめっき被膜付きフィルムの製造方法。

20

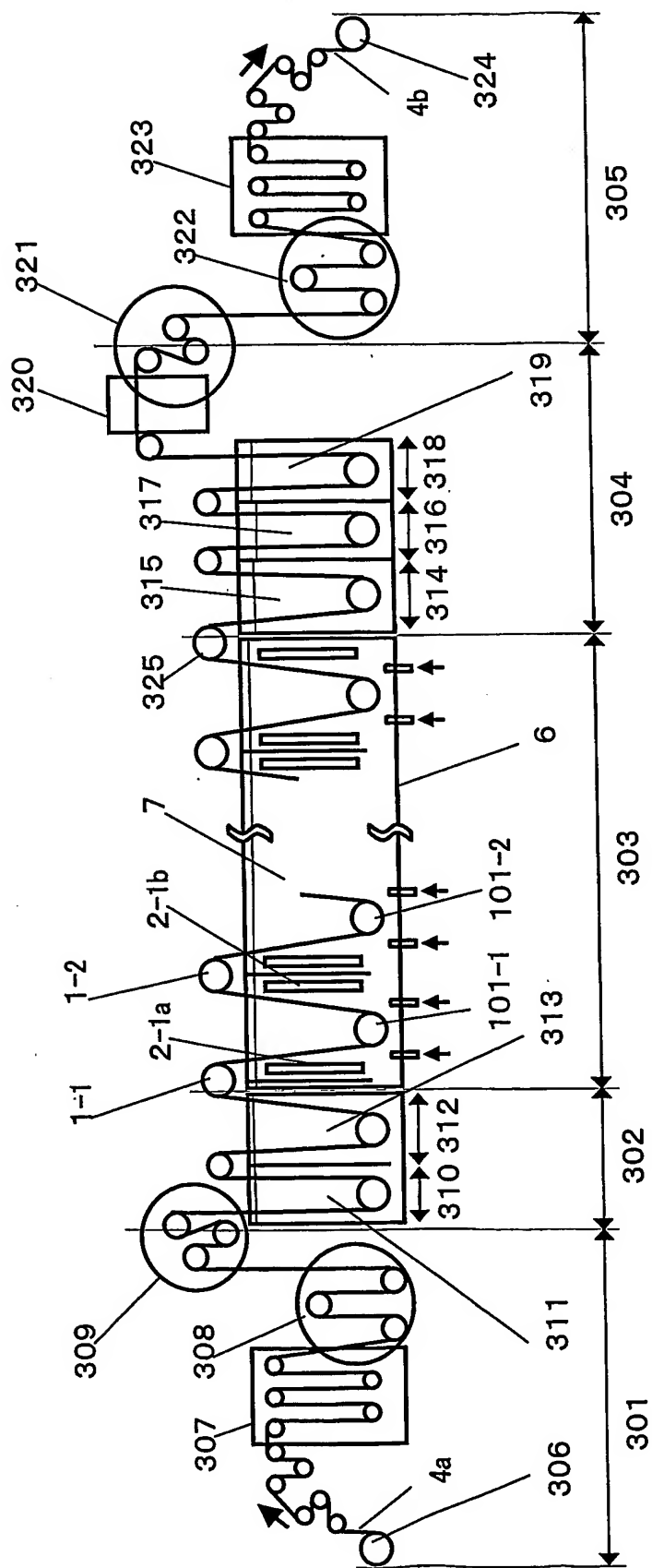
20. めっき被膜を有するフィルムに回路パターンを形成することにより回路基板を製造する回路基板の製造方法において、前記めっき被膜

25

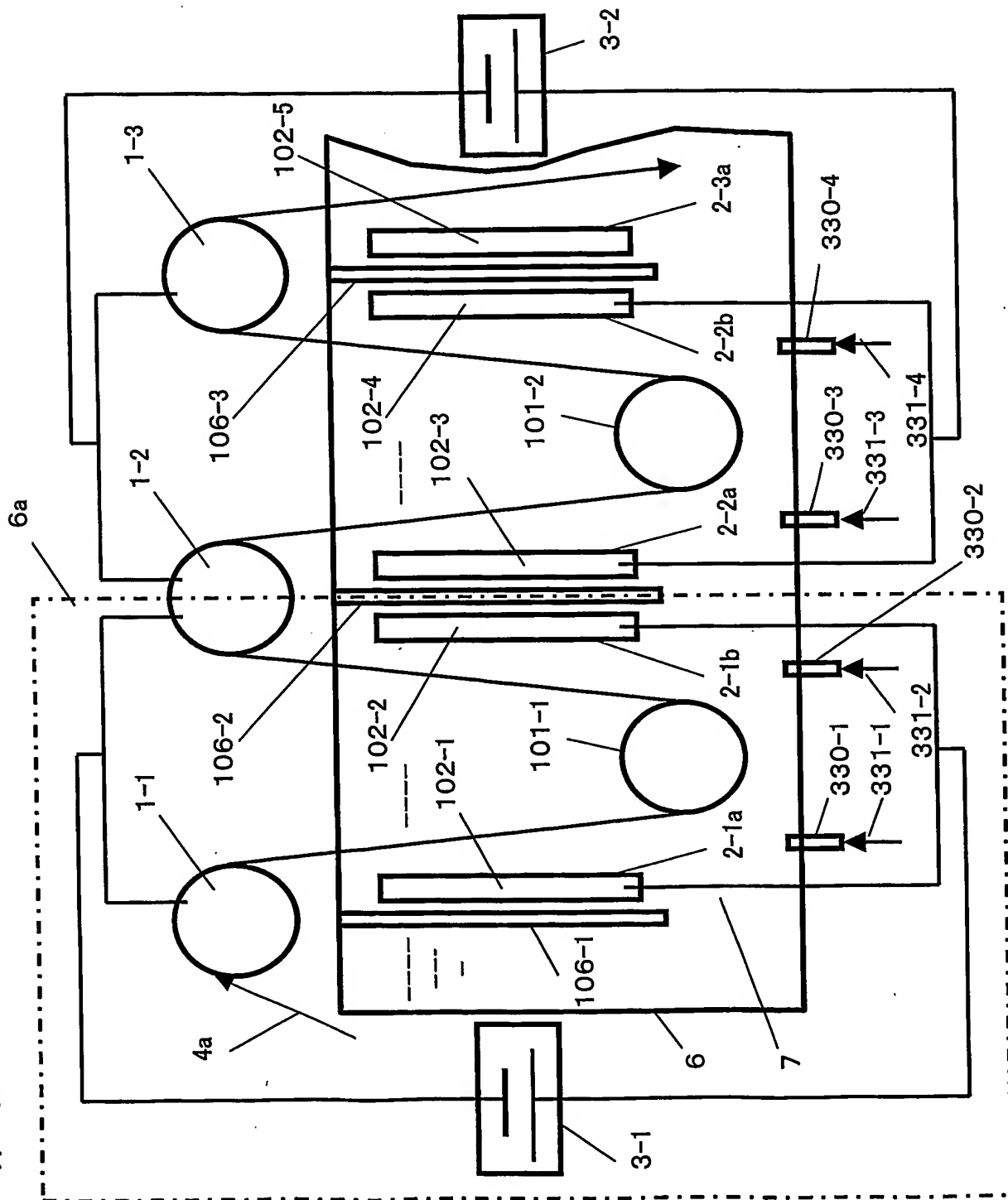
を有するフィルムが、請求の範囲第 1 乃至 10 項のいずれか、あるいは、請求の範囲第 19 項に記載のめっき被膜付きフィルムの製造方法により製造されためっき被膜付きフィルムであることを特徴とする回路基板の製造方法。

1/10

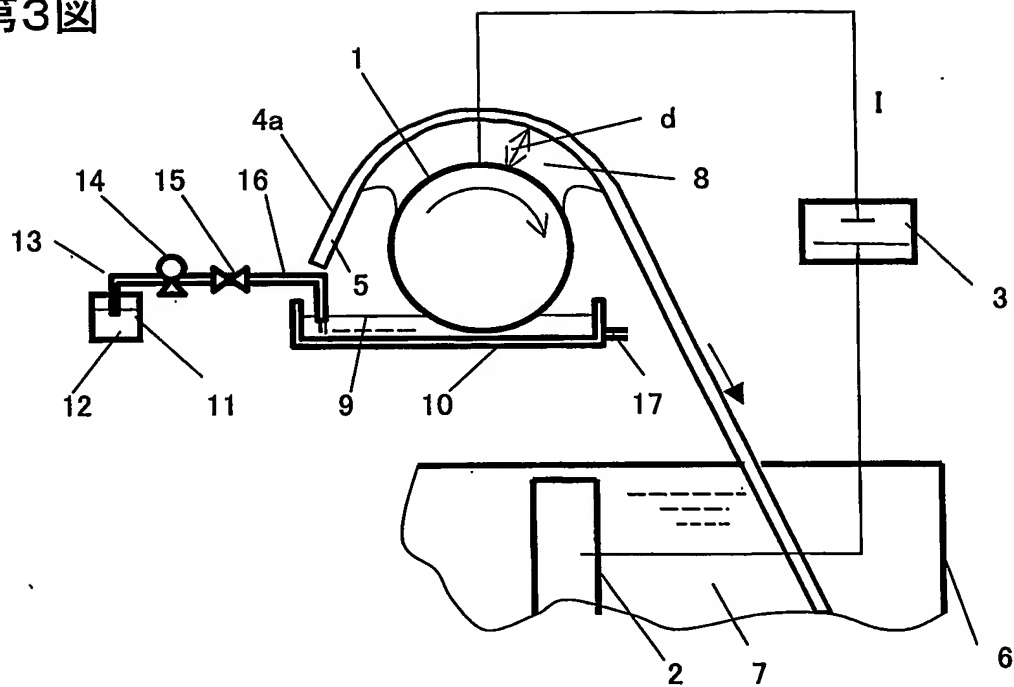
第1図



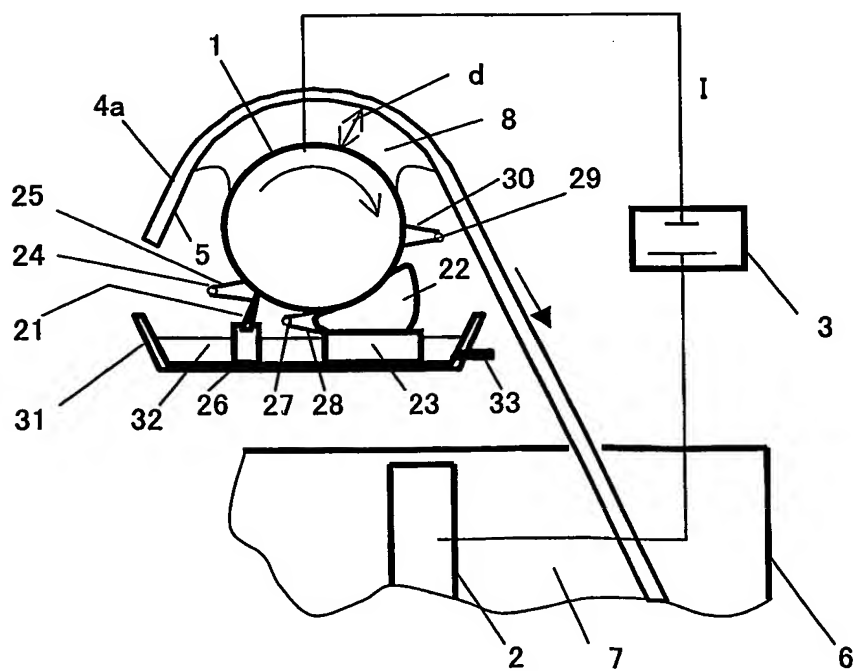
第2図



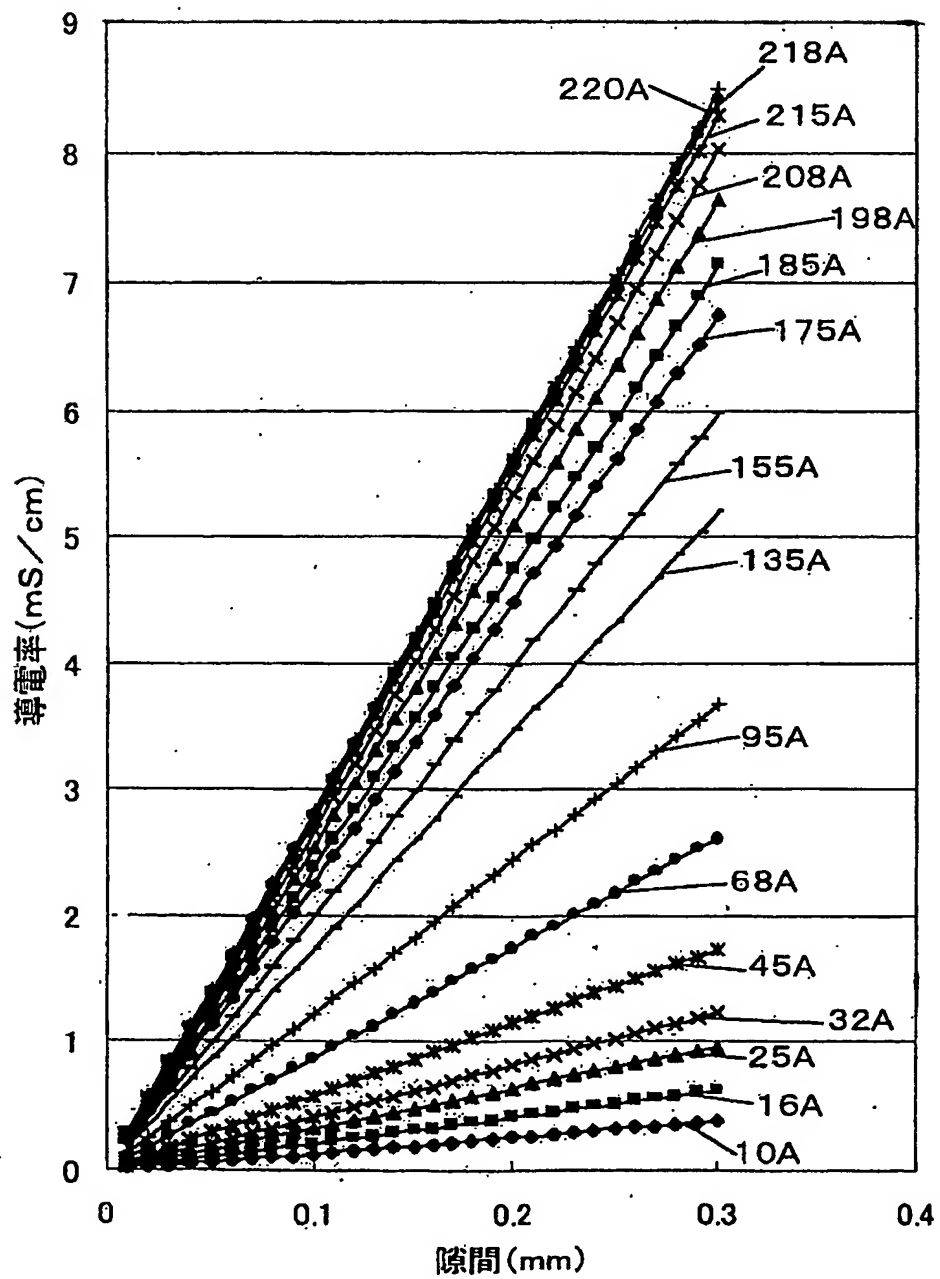
第3図



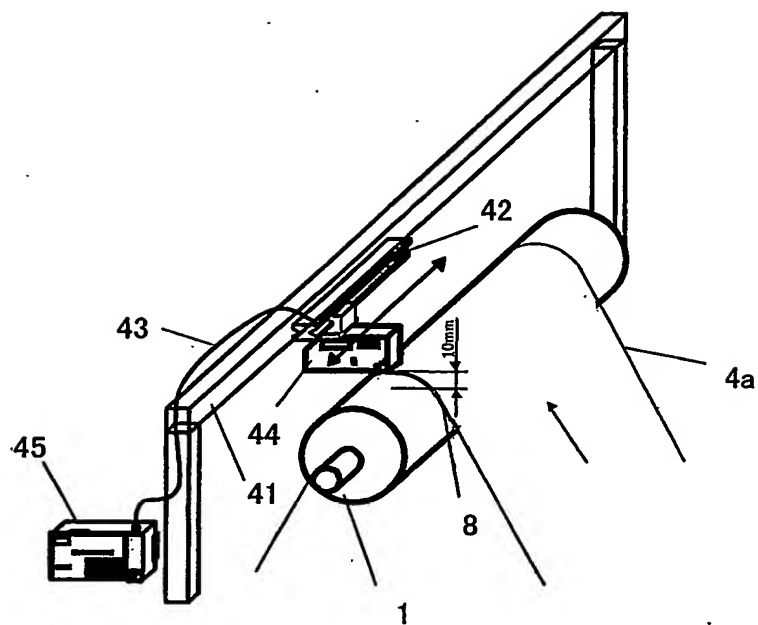
第4図



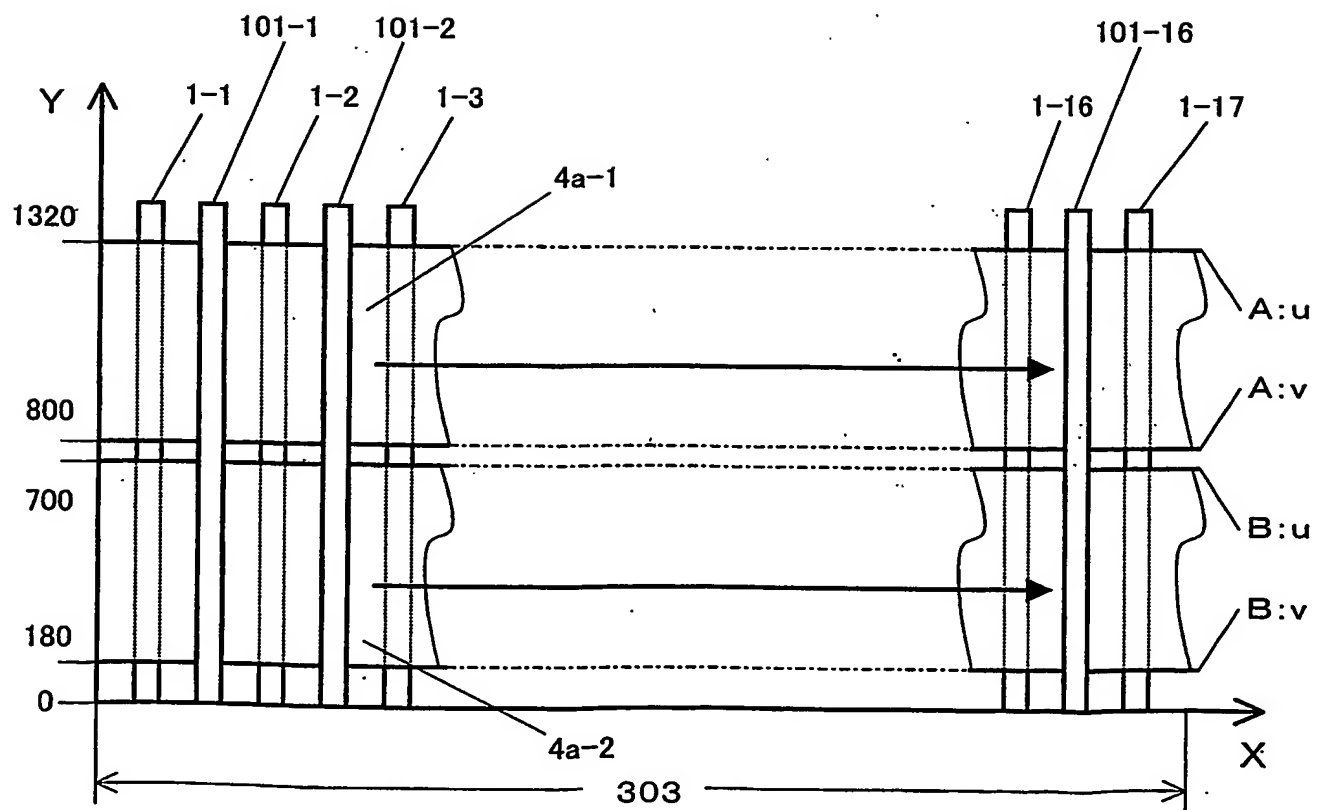
第5図



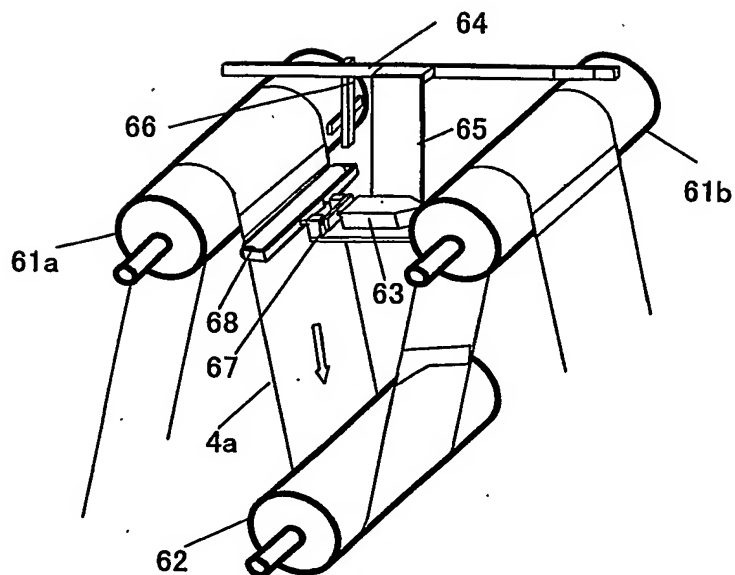
第6図



第7図

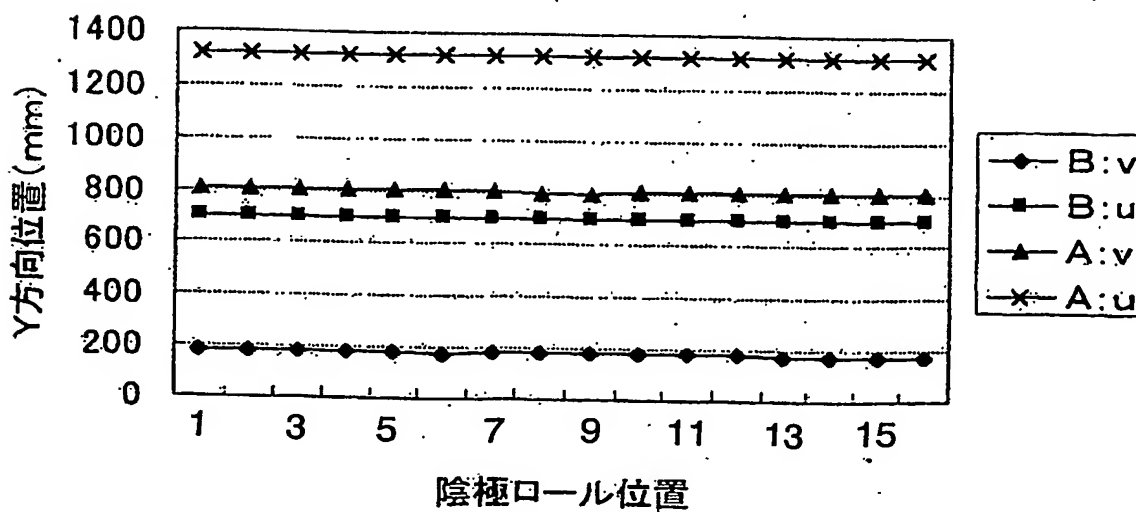


第8図



第9図

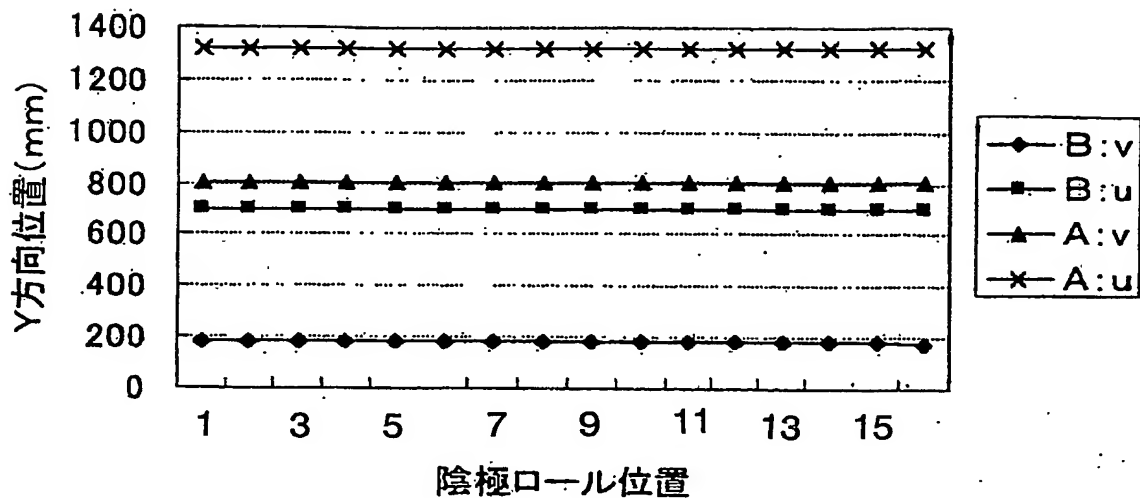
フィルムの搬送位置(実施例3)



7/10

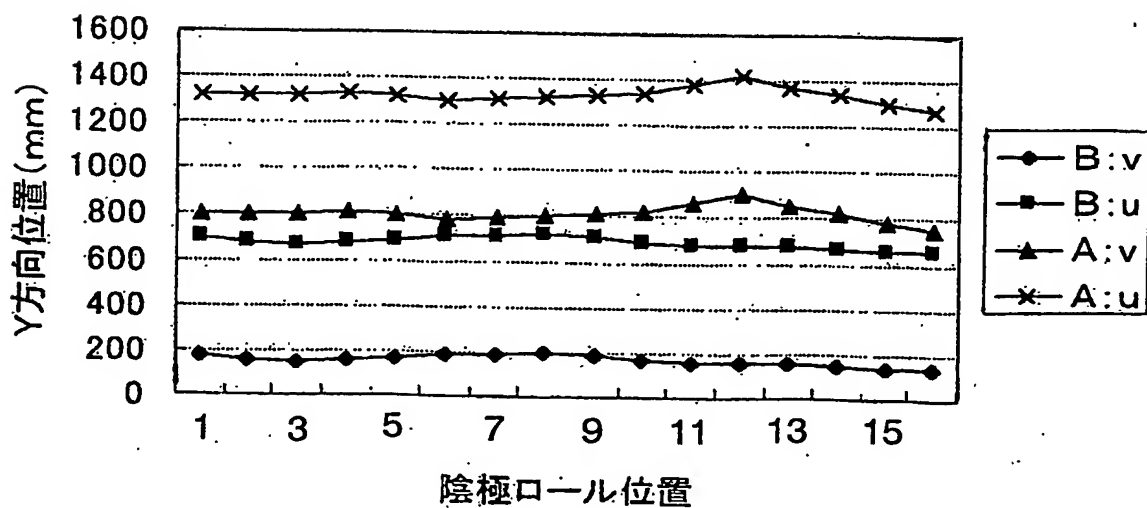
第10図

フィルムの搬送位置(実施例4)



第11図

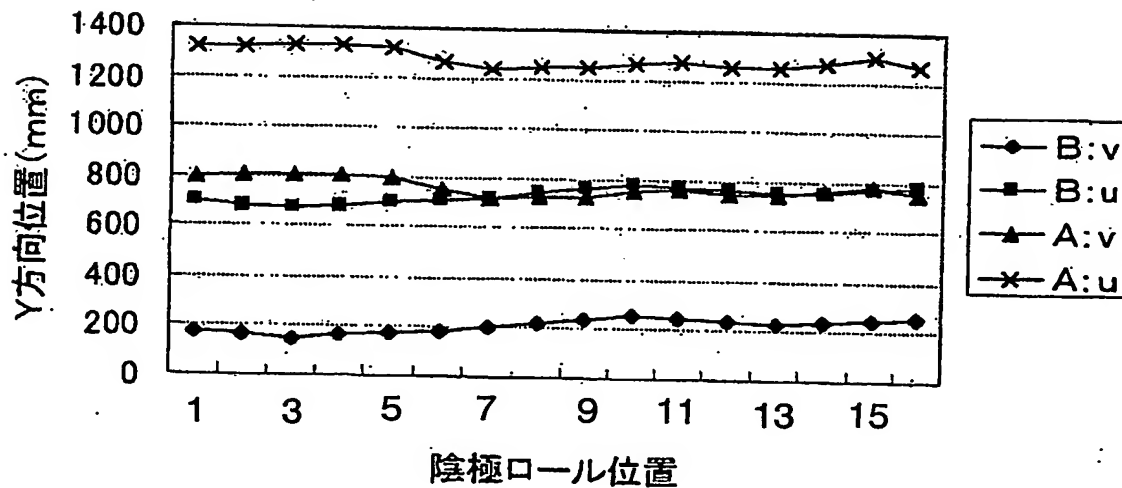
フィルムの搬送位置(比較例3)



8/10

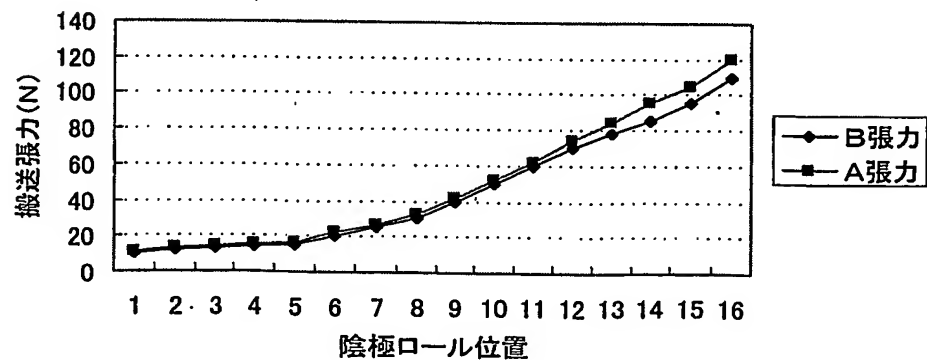
第12図

フィルムの搬送位置(比較例4)



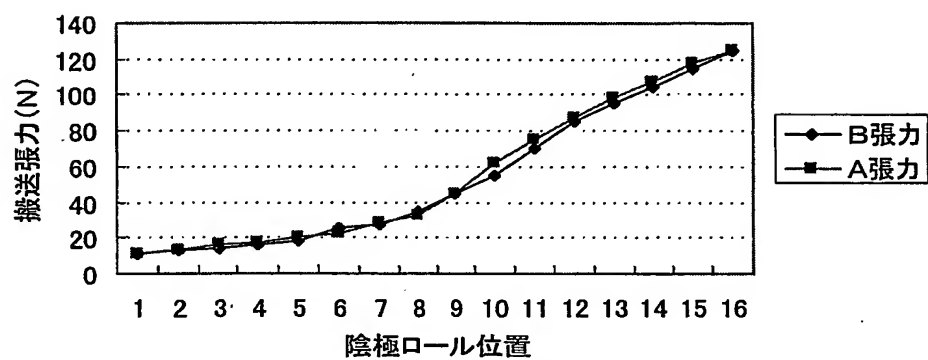
第13図

搬送張力測定結果(実施例3)



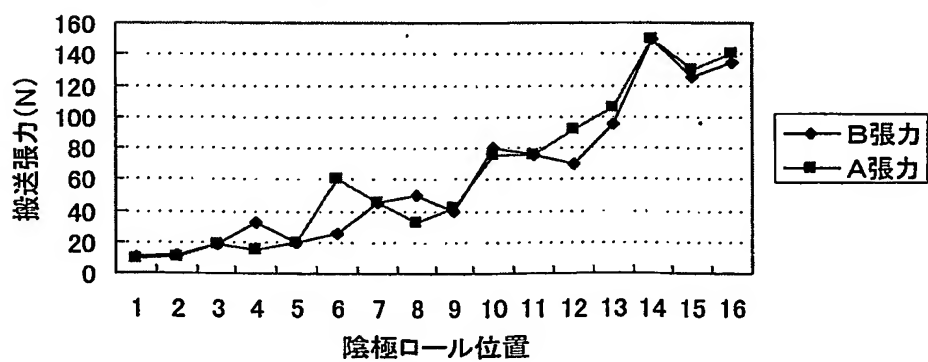
第14図

搬送張力測定結果(実施例4)



第15図

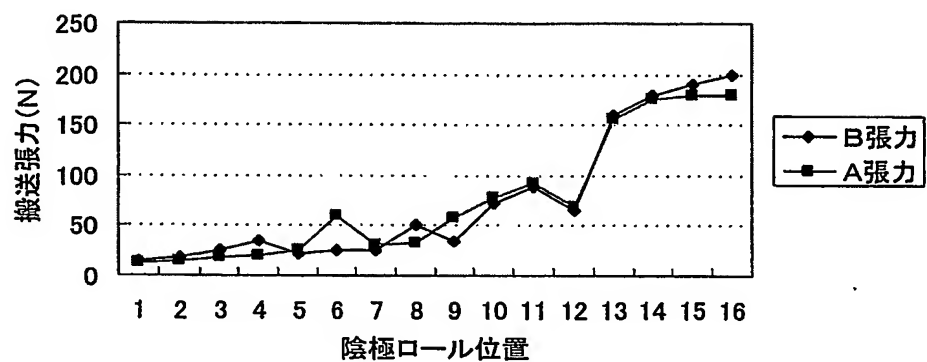
搬送張力測定結果(比較例3)



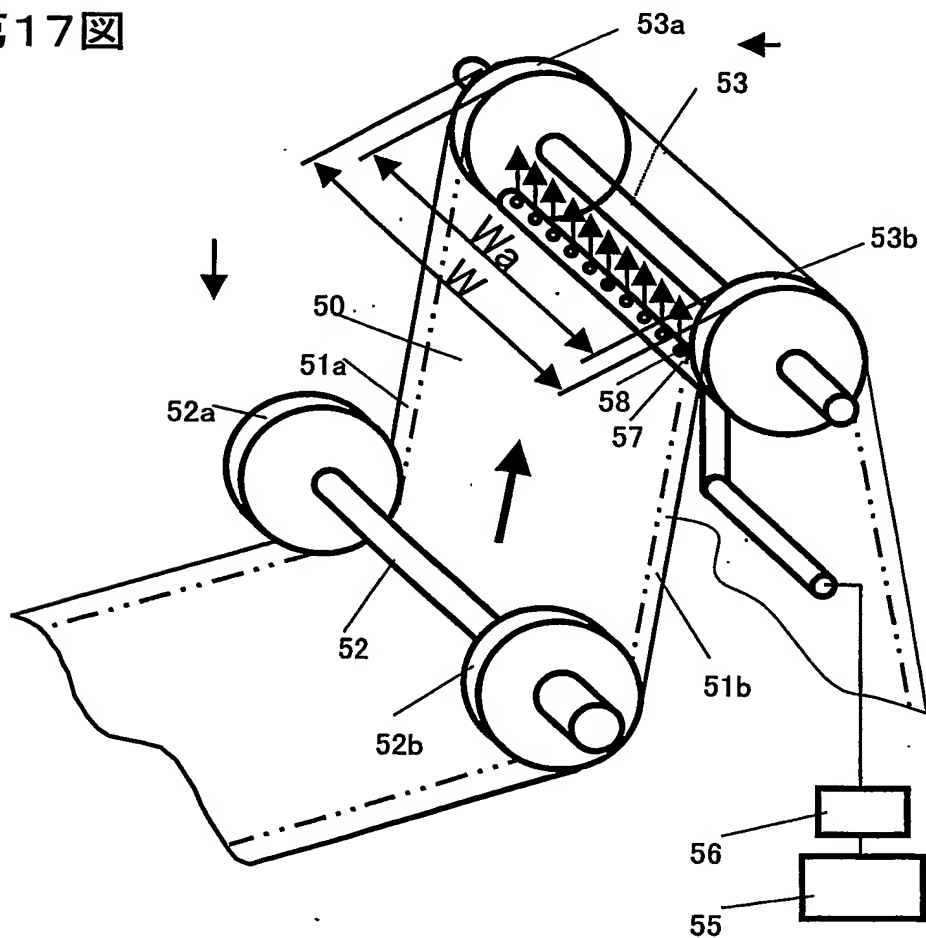
10/10

第16図

搬送張力測定結果(比較例4)



第17図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/07537

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C25D21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C25D21/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-62599 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 07 March, 1995 (07.03.95), (Family: none)	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 September, 2003 (16.09.03)

Date of mailing of the international search report
30 September, 2003 (30.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C25D 21/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C25D 21/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年

日本国公開実用新案公報 1971—2003年

日本国登録実用新案公報 1994—2003年

日本国実用新案登録公報 1996—2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A.	JP 7-62599 A (富士写真フイルム株式会社) 1995. 03. 07 (ファミリーなし)	1—20

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

16. 09. 03

国際調査報告の発送日

30.09. 03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3423



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.